

VŠB – Technická Univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

Analýza mikrostruktury ocelových výrobků s pozinkovanou vrstvou

Analysis of the Microstructure of Steel Products with a Zinc Layer

Student:

Bc. Vladimír Mičo

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Petr Mohyla, Ph.D.

Ostrava 2016

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Vladimír Mičo**
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 Strojírenská technologie
Specializace: 20 Strojírenská technologie
Téma: **Analýza mikrostruktury ocelových výrobků s pozinkovanou vrstvou**
Analysis of the Microstructure of Steel Products with a Zinc Layer
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte studii konstrukčních ocelí vhodných pro zinkování
2. Popište technologii zinkování
3. Proveďte přípravu zkušebních vzorků
4. Proveďte mikrostrukturní analýzu vzorků
5. Srovnajte dosažené výsledky a vyslovte závěry

Seznam doporučené odborné literatury:

FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T. *Konstrukční oceli*. Brno : Akademické nakladatelství, s.r.o. 1996. 261 s. ISBN 80-85867-95-8
MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. Skripta. 3. Vydání. Ostrava : VŠB – TU Ostrava, 2006. 156 s. ISBN 80-248-1217-7
Kolektiv autorů. *Příručka žárového zinkování* Praha : Asociace českých a slovenských zinkoven, 2009. 56 s.


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Petr Mohyla, Ph.D.**

Datum zadání: 11.12.2015

Datum odevzdání: 16.05.2016




doc. Ing. Petr Mohyla, Ph.D.
vedoucí katedry


doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 16.5.2016

.....
LJ

podpis studenta

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická universita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užívat dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě 16.5.2016

.....
L.S.

podpis

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Vladimír Mičo

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Pod Trámky 64, Vikýřovice 788 13

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

MIČO, V. *Analýza mikrostruktury ocelových výrobků s pozinkovanou vrstvou: diplomová práce*. Ostrava : VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2016, 68 s. Vedoucí práce: Mohyla, P.

Diplomová práce experimentálně vyhodnocuje vliv chemického složení, zejména množství křemíku na jakost povlaku nanášeného technologií žárového zinkování. Experiment je zaměřen na výzkum mikrostruktury zkušebních vzorků rozdílných jakostí ocelí s povlakem žárového zinku. Vzorky prošly metalografickým vyhodnocením, byly testovány metodou GDOES a byly také měřeny rozdíly v tloušťce výsledného povlaku. Kompletní shrnutí a přínosy celého experimentu jsou uvedeny v závěru práce, kde je také vyhodnocena vhodnost jednotlivých ocelí k zinkování.

ANOTATION OF BACHELOR THESIS

MIČO, V. *Analysis of the Microstructure of Steel Products with a Zinc Layer: Thesis*. Ostrava: VSB - Technical University of Ostrava, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Technology, 2016, 68 p. Supervisor: Mohyla, P.

Diploma thesis experimentally evaluate the effects of chemical composition, particularly the amount of silicon on the quality of the applied coating technology of hot dip galvanizing. The experiment is aimed to research the microstructure of specimens of different grades of steel with the toughness. Samples underwent metallographic evaluation, they were tested by GDOES and there were also measured differences in thickness of the coating. A complete summary and benefits of the experiment are given in the conclusion, which also evaluated the suitability of various steels for galvanizing.

Obsah

Seznam použitých značek a symbolů	- 4 -
1 Úvod	- 5 -
2 Historie zinkování.....	- 6 -
3 Zinek a jeho vlastnosti.....	- 7 -
4 Koroze a protikorozní ochrana	- 9 -
4.1 Druhy korozního napadení	- 10 -
4.2 Protikorozní ochrana oceli pomocí zinku	- 12 -
4.3 Podstata vhodného konstrukčního řešení.....	- 14 -
4.4 Optimální technologie výroby	- 14 -
4.5 Úprava okolního prostředí	- 15 -
4.6 Elektrochemická ochrana.....	- 15 -
4.7 Povrchové úpravy	- 16 -
4.8 Volba vhodné oceli	- 16 -
5 Technologie žárového zinkování	- 18 -
5.1 Druhy žárového zinkování ponorem	- 18 -
5.2 Mechanická a chemická předúprava povlaků žárového zinku	- 21 -
5.2.1 Odmašťování	- 22 -
5.2.2 Moření	- 22 -
5.2.3 Oplach.....	- 23 -
5.2.4 Tavidlo.....	- 23 -
5.2.5 Sušení	- 24 -
5.3 Struktura povlaků žárového zinku	- 24 -
5.4 Vliv chemického složení oceli.....	- 29 -
5.5 Vliv legur v zinkové lázni.....	- 30 -
6 Konstrukční řešení výrobků určených k žárovému zinkování ponorem	- 33 -
7 Experimentální část.....	- 36 -
7.1 Materiály vzorků.....	- 36 -

7.2	Výpočet faktorů zinkovatelnosti oceli dle ČSN 1461	- 41 -
7.3	Příprava vzorků.....	- 42 -
7.4	Měření tloušťky povlaku	- 43 -
7.4.1	Měření tloušťkoměrem	- 43 -
7.4.2	Měření pomocí metody GDOES	- 44 -
7.4.3	Měření mikroskopem.....	- 45 -
7.5	Porovnání tepelného ovlivnění zinkového povlaku.....	- 48 -
8	Vyhodnocení výsledků měření.....	- 49 -
8.1	Výsledky měření tloušťky povlaku žárového zinku	- 49 -
8.1.1	Výsledky měření tloušťkoměrem	- 49 -
8.1.2	Výsledky měření metodou GDOES	- 51 -
8.1.3	Výsledky metalografického měření.....	- 53 -
8.2	Výsledky a vyhodnocení teplem ovlivněné oceli	- 56 -
9	Závěr.....	- 60 -
10	Seznam použitých obrázků	- 62 -
11	Seznam použitých tabulek	- 64 -
12	Použitá literatura	- 65 -

Seznam použitých značek a symbolů

Značka	Popis	Jednotka
ρ	Hustota	[kg.m ⁻³]
t_0	Teplota tání	[°C]
t_1	Teplota varu t_1	[°C]
α_{20}	Součinitel tepelné roztažnosti	[K ⁻¹]
l_t	Měrné skupenské teplo tání	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
λ_{20}	Tepelná vodivost λ_{20}	[W.m ⁻¹ .kg ⁻¹]
C	Měrná tepelná kapacita	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
E	Modul pružnosti v tahu	[Mpa]
G	Modul pružnosti v krutu	[Mpa]
σ_t	Pevnost v tahu σ_t	[Mpa]
A	Tažnost	[%]
G	Elektrická vodivost	[HB]
ρ	Měrný elektrický odpor	[nΩ.m]
l	Tloušťka povlaku	[μm]
t	Teplota	[°C]
η	Éta fáze	[μm]
ζ	Zeta fáze	[μm]
δ	Delta fáze	[μm]

1 Úvod

Důvodem využívání oceli v minulosti byla a bude zejména její pevnost a tvrdost na rozdíl od měkčích kovů a slitin, které se lidé naučili napříč staletími vyrábět. S rostoucími zkušenostmi ve výrobě oceli také člověk vypožadoval určitou změnu struktury, a přesvědčil se ať už cíleně nebo s nevolí o samovolném působení, mezi prostředím a materiálem, které zapříčiní nevratné znehodnocení materiálu. Mluvíme o korozi, která svým chemickým, a v některých případech i elektrochemickým působením, je schopna i v tak vyspělé době, jako je 21. století, působit každý den škody nevyčísitelných hodnot.

Korozi a korozní prostředí lze dělit podle různých mechanismů, prostředí, vnějších činitelů, podle druhu korozního napadení atd. Proti atmosférické korozi a obecně degradaci kovů se začalo bojovat již v 1. polovině 18. století díky patentu zinkových povlaků. Od těch dob se proces povlakování kovu stále vyvíjí a provozy zinkoven a galvanoven stále nabývají nových zkušeností.

Jako nejvíce používaný kov můžeme v praxi s jistotou určit ocel a její slitiny. Největší nevýhodou standardních typů ocelí je však jejich vysoká rychlost koroze v běžném prostředí. Cílem a zejména pak ekonomickou stránkou věci, je potřeba ochránit ocel, ocelové výrobky a konstrukce. Takové ochrany lze u oceli dosáhnout například legováním, změnou korozního prostředí, katodickou ochranou nebo ochranným povlakem.

V technické praxi, zejména pak u návrhu a konstruování ocelových konstrukcí, se nejčastěji setkáváme s povlakováním v zinkové lázni právě pomocí žárového zinku, nebo v případě větších a rozměrově náročnějších výrobků s klasickou metodou lakování, která při dodržení technologických postupů je schopna povrch od atmosférických vlivů koroze ochránit.

Úkolem práce je analyzovat mikrostruktury zkušebních vzorků konstrukčních ocelí uklidněných a neuklidněných křemíkem, které byly podrobeny povrchové úpravě žárovým zinkem. Dostupnými metodami měření provedeme zhodnocení jejich povrchových vlastností, které značně závisí na chemickém složení oceli, zejména pak na obsahu křemíku a fosforu. Tyto prvky svým obsahem výrazně ovlivňují proces žárového zinkování a mají zásadní vliv na kvalitu žárového povlaku.

2 Historie zinkování

S principem nanášení zinkových povlaků na kovové předměty jejich ponořením do roztaveného zinku jako ochranu proti korozi první předvedl francouzský lékař Paul Jacques Malouin v roce 1742. Následně se roku 1799 vědec Alessandro Volta (obr.1) [1], podílel na poznání principů katodické ochrany oceli proti korozi. Stalo se tak objevením galvanického článku. Název byl odvozen od italského lékaře Luige Galvaniho (obr. 1) [1], který vypožoroval účinky elektrických proudů a popsal je v roce 1791 ve svém díle nesoucí název Traktát o elektrických silách [2].

Téměř století uplynulo od pokusů provedených Malouinem, než v roce 1837 francouzský chemik Stanislas Sorel podal patent, který objasňoval základní princip galvanické ochrany železa proti korozi, nanášením zinkového povlaku ponořením chemicky upraveného železného předmětu do roztaveného zinku. Sorelův patent byl nazván galvanizací. Krátce poté, kolem roku 1840, pak vznikají ve Francii, Velké Británii a v Německu první dílny, ve kterých se průmyslově nanáší zinek na kovové předměty [2].

Nyní se metoda ponoru ocelových výrobků do rozměrných lázní roztaveného zinku využívá v celosvětovém měřítku. Pokovování ponorem do roztaveného zinku je jedním z nejdůležitějších a také nejrozšířenějších metod povrchové ochrany oceli, především v hutních provozech sloužících k úpravě povrchů, pásů, trubek a drátů [3]. Nádrže k žárovému zinkování jsou navrhovány pro středně velké a velké typy výrobků, v řádech metrů. Povlaky žárového zinku jsou ideální do venkovního prostředí a především všude tam, kde panují nepříznivé nebo agresivní vlivy.

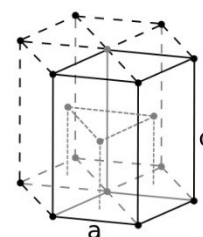


Obrázek č. 1: L. Galvani a A. Volta [1].

3 Zinek a jeho vlastnosti

Zinek lze jako prvek kategorizovat do skupiny lehce tavitelných přechodných kovů dvanácté skupiny periodické soustavy prvků. Zinek poznáme podle stříbřitě modrobílé barvy s výrazným leskem. Krystalizuje v šesterečné soustavě s nejtěsnějším uspořádáním molekul a vyznačuje se výraznou anizotropií. Za pokojových teplot je houževnatý, při teplotách nad 100°C jej lze velmi dobře tvářet. V nižších teplotách se zinek stává křehkým. Vyznačuje se také velmi nízkou pevností a tvrdostí. Ve vysokých koncentracích můžeme zinek nalézt v zemské kůře a mořské vodě. Zinek se zde vyskytuje ve formě sloučenin. Pro výrobu zinku jsou potřebné sulfidové a oxidové rudy. Z nichž se získávají oxidačním pražením obohacené rudy v poschod'ových nebo fluidních pecích. Praženec obsahující zinek ve formě oxidu se poté aglomeruje a destiluje, nebo se při hydrometalurgických pochodech nejprve loužením převádí do formy sulfátu, ze kterého je následně vylučován elektolyticky [2].

Čistý (průmyslově vyrobený) zinek na vzduchu velmi rychle oxiduje, podléhá korozi. Za přijatelných atmosférických podmínek se zinek pokrývá konzistentní vrstvou nerozpustného uhličitanu zinečnatého, ta má schopnost se pasivovat [2].



Obrázek č. 2: Struktura atomu [4].

Zinek také patří mezi stopové prvky vyskytující se v živých organismech a prakticky všech částech lidského těla. Nezbytný je zejména pro svoji schopnost podporovat a rozvíjet imunitu lidského těla. Zinek není toxický, organismy jsou schopny zinek přijímat v potravě a přebytečné množství vyloučí. Zinek je také nezbytným prvkem a surovinou pro farmaceutický průmysl. Pro použití v průmyslu patří mezi největší klady zejména jeho velice dobrá odlévatelnost, čehož jsme schopni využívat při výrobě tvarově členitých odlitků. Dobrá je také slévateľnost zinku, dobře se spojuje s ostatními kovy. Zinek je důležitá legura k výrobě mosazi. Oxid zinečnatý lze použít na výrobu zinkové běloby a část její produkce je spotřebována jako plnivo užívané v gumárenském průmyslu [2].

Jednou z nejvýznamnějších oblastí užívání zinku v průmyslu jsou právě povrchové úpravy ocelí. Povlaky namáčené v zinku poskytují účinnou a trvanlivou ochranu ocelí a výrobků a brání tak jejich povrch proti vnějším vlivům koroze. Největší procento zpracovávaného zinku pokrývá objem protikorozní ochrany výrobků ze železných kovů [2].

Přehled chemických a mechanických vlastností zinku je uveden v následující tabulce č. 1.

Tabulka 1: Přehled vlastností zinku [5]

Zinek	Zinc	
Chemická značka	Zn	
Atomové číslo	30	
Atomová hmotnost	65,37	
Charakteristická skupina	přechodné kovy	
Mocenství	2	
Barevný odstín	stříbřitě modrobílý, lesklý	
Krystalická struktura	šesterečná	
Hustota ρ_{20}	7140	[kg.m ⁻³]
Teplota tání t_0	419,5	[°C]
Teplota varu t_1	907	[°C]
Součinitel tepelné roztažnosti α_{20}	29.10 ⁻⁶	[K ⁻¹]
Měrné skupenské teplo tání l_t	102	[kJ.kg ⁻¹]
Tepelná vodivost λ_{20}	109	[W.m ⁻¹ .kg ⁻¹]
Měrná tepelná kapacita C	385	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
Modul pružnosti v tahu E	100.10 ³	[Mpa]
Modul pružnosti v krutu G	40.10 ³	[Mpa]
Pevnost v tahu σ_t	120	[Mpa]
Tažnost A	60	[%]
Elektrická vodivost G	72	[HB]
Měrný elektrický odpor ρ	59	[nΩ.m]
Elektrodový potenciál	-0,76	[V]
Magnetické vlastnosti	diamagnetický	



Obrázek č. 3: Kostka zinku, krystalický fragment a sublimující struktura zinku [6].

4 Koroze a protikorozní ochrana

Korozi kovů se obecně rozumí jejich nežádoucí samovolné, postupné a nevratné znehodnocování způsobované fyzikálně-chemickým působením prostředí, případně biologickými vlivy [7].

Koroze oceli je rozrušení kovu v důsledku jeho elektrochemické nebo chemické reakce s korozním prostředím [2].

Koroznímu napadení podléhají téměř všechny v praxi používané materiály, nejen kovy a jejich slitiny. Korozi lze mimo jiné nalézt u anorganických materiálů (sklo, beton atd.), stejně tak i u materiálů organických (pryž, plasty atd.). Způsoby znehodnocování materiálu korozi může být různý, od nežádoucích změn struktury a vzhledu, až po úplný rozpad [8].

Koroze představuje po celém světě podstatné ekonomické ztráty. Odhadem v ČR způsobí korozní napadení materiálu ztrátu v celkovém počtu asi 25 miliard Kč ročně. Obecně rozlišujeme dvě skupiny ztrát, které má koroze na svědomí. Jedná se o ztráty přímé a nepřímé. Do přímých ztrát lze kalkulovat náklady na opatření, které zabraňují korozi, náklady na opravy poškozených zařízení a náklady spojené s úplnou destrukcí zařízení poškozeného korozi. Mezi nepřímé ztráty řadíme ztráty způsobené snížením nebo úplným zastavením výrobního procesu v důsledku koroze. Lze předpokládat, že ztráty nepřímé mohou být několikanásobně vyšší, než ztráty přímé [8].



Obrázek č. 4: Ozubení poškozeno vlivem koroze [9].

4.1 Druhy korozního napadení

Korozi můžeme posuzovat a rozlišovat podle několika zásadních hledisek.

Podle mechanismu vzniku je rozlišována koroze:

Chemická koroze

Jedná se o znehodnocení materiálu, které vzniká působením kovu a korozního prostředí, například ve formě kapalin, plynů, nebo solí. Obvykle se jedná o oxidační reakci kovů, kde se výrobek zahřívá a také v místech, kde vznikají přehřáté páry. Některé neželezné kovy před oxidací chrání slabá vrstva oxidů. U mědi můžeme mluvit o zelené patině, hliník zase chrání oxidické vrstvy. Dochází tak pouze k chemickým reakcím mezi základním materiálem a okolním prostředím, ve kterém se výrobek nachází [10].

Elektrochemická koroze (fyzikálně-chemická koroze)

Elektrochemickou korozi rozumíme proces, ve kterém dochází ke koroznímu působení zapříčiněným elektrolyty, reagujícími na vodivé prostředí. Elektrochemická koroze v sobě obsahuje anodovou i katodovou reakci, které jsou na sebe vázány a nemohou proběhnout odděleně, pokud v korozi napadeném kovu neprochází žádný proud [10].

Odezva anody je rovna oxidaci kovu, a tedy vlastní korozi. Katodová reakce, tzv. depolarizační reakce, je srovnatelná se současnou redukcí některé oxidující složky roztoku vybíjením iontů vodíku (koroze s vodíkovou depolarizací), nebo redukcí kyslíku rozpuštěného v elektrolytu (koroze s kyslíkovou depolarizací). Korozní rychlost lze stanovit anodovou, nebo katodovou dílčí reakcí. Přípustné jsou i obě reakce současně. Společným průběhem reakcí vzniká korozní děj, který probíhá odděleně nebo naopak v místě, kde je povrch narušen korozi. Společná reakce na povrchu kovu proběhne jen za předpokladu, že bude kov plně homogenní a také pokud bude stejná plocha dotyku s materiálem [10].

Podle prostředí, ve kterém koroze probíhá, je rozlišována koroze:

Atmosférická koroze

Téměř všechny kovové výrobky plní svoji funkci v atmosféře země. Právě z tohoto důvodu se atmosférické korozní napadení objevuje v největším měřítku.

Jedním z primárních vlivů způsobujících korozi jsou klimatické podmínky, kde hraje zásadní roli vlhkost, teplota vzduchu a jeho znečištění. Těmito faktory je také dán i elektrochemický charakter atmosférické koroze. Proces koroze začíná probíhat již pod tenkým filmem vody, obohacené o složky obsažené v atmosféře. Především oxidem siřičitým, oxidem uhelnatým, amoniakem, chlorovodíkem a aerosoly. Vodní film v rozmezí tloušťek 50 až 150 mikrometrů zapříčiní kondenzaci vodních par, které jsou obsaženy v atmosféře planety, vznikajících za podmínek relativní vlhkosti vzduchu. V kovech se můžeme setkat také s pojmem kritické relativní vlhkosti. Ta vzniká na materiálu, který pokrývá vodní film při relativní vlhkosti kolem 60%, zejména objevuje-li se zdrsňelý povrch společně s prachem a nečistotou. Korozi také významně ovlivňuje kyslík, ten prochází skrze vodní film a je součástí katodického procesu a celkově urychluje proces korozního napadení. Důležitým faktorem je i teplota. Za nízkých teplot se tento typ koroze zpomalí mrznutím elektrolytu, naopak při rostoucí teplotě okolního prostředí se zvyšuje i rychlost korozního napadení [10].

Koroze v kapalinách

Nejčastějším projevem koroze kapalin jsou koroze ve vodách. Voda se objevuje v celé řadě strojů i strojních součástí a její agresivita je určena tvrdostí a hodnotami pH, plyny kondenzovanými ve vodě, teplotě a směru proudu vody. Tyto vody se účelně změkčují a chemicky upravují [10].

Půdní koroze

Zde se jedná o korozi různých složek, především půdních vod. Půda je obecně složena z prvků kapalných, plyných a tuhých fází, kdy korozním prostředím je podporována kapalná fáze, která přenáší elektrickou vodivost. Korozi v půdě v podstatě ovlivňuje její vlhkost, soudržnost, homogenita, chemický charakter elektrolytu a plynů, pH a stálost hladin spodních vod. Také obsah plynů v půdě může napáchat velké škody. Například roční období, určité hloubky nebo teploty půdy jsou plyny schopny rozkládat organické látky pomocí kyslíku nebo sulfidů. Právě tyto prvky mohou nepříznivě ovlivnit životnost ocelí [10].

4.2 Protikorozi ochrana oceli pomocí zinku

Způsob, kterým zinek chrání ocel proti korozi, je dán jeho příznivým fyzikálními a chemickými vlastnostmi, jež jsou právě pro tento účel velmi vhodné.

- Zinek se v elektricky vodivém spojení se železem chová jako obětovaná anoda, která přednostně oxiduje a zajišťuje, že prvky železa se stávají katodou, ty přechází do imunitního stavu a nekorodují tak.
- Nejvýznamnější vlastnost zinku je jednoznačně schopnost tvorby a odolné k železu přilnavé bariéry potřebné tloušťky, která při pokovení vytvoří na povrchu součásti vrstvu, která chrání ocel od nepříznivých vlivů koroze.
- Důležitým aspektem je schopnost zinku účinně se pasivovat. Pokud je povrch zinku vhodně upraven, je zpomalena jeho korozní rychlost. Je-li zinkový povlak exponován v suchém a v dostatečně větraném prostředí, pokrývá se konzistentní (souvislou) vrstvičkou velmi dobře chemicky a mechanicky odolných korozních produktů (patinou), která v běžných atmosférách zpomaluje jeho korozi [2].
- Volba vhodného konstrukčního materiálu.

Volba vhodného konstrukčního materiálu by měla podtrhovat zejména konstrukční řešení celé sestavy, zejména pak funkčnost a postup výroby součástí. Podstatná jsou také omezení kladená na zinkovaný povlak.

V praxi se můžeme setkat s normalizovanými aspekty řešení daných konstrukcí, mnohé z nich se týkají právě žárového zinkování ponorem. Právě vlivem zinkování se z výrobků určených k pokovení odstraňují některá vnitřní napětí, která mohou způsobit deformace a poškození pokovovaného materiálu. Jedná se o napětí pocházející z dokončovacích operací, jako jsou tváření, svařování, dělení kyslíkem, vrtání nebo zbytkové napětí u válcovaných součástí. V takovém případě je nejlepším řešením konzultace s žárovou zinkovou, která je schopna určitému typu výrobku přizpůsobit technologii zinkování. Již při návrhu konstrukce je tedy nutné uvažovat, který ze dvou rozdílných způsobů žárového zinkování ponorem použít [11].

a) žárové zinkování ponorem po zhotovení výrobku - dokončené výrobky z oceli nebo litiny se po správné předúpravě ponoří do lázně obsahující zinkovou taveninu.

b) kontinuální žárové zinkování – plechy a plechové díly se po předúpravě povrchu kontinuálně protahují zinkovou taveninou.

Výrobky umístované do zinkovacích van je nutné konstruovat tak, aby je bylo možné po zavěšení ponořit do zinkovací lázně a to na první ponoření. Obecně je tedy nutné brát zřetel na největší rozměry zinkovacích van a respektovat je již u konstrukčního návrhu. Zinkovny jsou ovšem schopny menších kompromisů tím, že namáčí výrobek na dva ponory a umožní tak obrátit a ponořit zbylý kus materiálu. Zinkového povrchu jsou ale schopny dosáhnout na úkor kvality povlaku výrobku [11].

Při noření výrobku do zinkové lázně je nutné jejich řádné upevnění. Pro tento účel se užívá otvorů v zinkované konstrukci, nebo je možné užití závěsných ok. Pro ponor kovu do lázně lze využít i stojany nebo závěsy s rizikem, že téměř jistě budou na výrobcích viditelné stopy. Zinkované produkty se po vytažení z lázně mohou naklonit. Výhodné je to u vytékání přebytkového zinku z konstrukce. Nevýhodou je možnost nahromadění vzduchu při vytahování předmětů ze zinkové lázně. Při té příležitosti mohou vznikat vzduchové kapsy, které mají za následek nezakrytí okolního povrchu zinkem, tak i možný výbuch nebo vyboulení součástí. Zrodem problému je kapalina, hromadící se v uzavřených místech, která se vlivem vyšších teplot a tlaků při procesu zinkování vypařuje. Zinek je v takových místech špatně přilnavý, nepůsobí úhledně a představuje plýtvání a tím i navýšení výsledné ceny zinkování [11].

Výrobky, jakými jsou například výměníky tepla nebo zásobníky plynu, mohou být žárově zinkovány jen na vnější straně. Takové výrobky je dobré konzultovat s možnostmi zinkovny [11].

4.3 Podstata vhodného konstrukčního řešení

Předcházením zásadních chyb a nedostatků již na začátku volby konstrukčního řešení lze úspěšně zamezit vlivům, které korozi materiálu napomáhají. Chybné jsou zejména:

- dlouhodobý styk materiálu s agresivními vlivy, zejména pak v agresivním prostředí; podstatné je vytvořit koncept tvaru součástí a zařízení tak, že v žádné části výrobku nebude docházet k usazování agresivních látek a také bude snaha o zmenšení styčné plochy výrobku s okolním prostředím.
- namáhání v bodech nejméně vhodných a jejich koncentrace; namáhání součásti by mělo být rozděleno úměrně do plochy výrobku.
- nízká odolnost proti vibracím; volbou nejvhodnějšího konstrukčního řešení bychom se měli snažit bránit vlivům vibrací, nebo se tyto vlivy snažit alespoň částečně usměrnit.
- různá tepelná zátěž výrobku; měli bychom se snažit dosáhnout stavu, kdy materiálu zamezíme místní ohřev a bude tak dosažen dostatečný odvod tepelné energie.
- vytvořením korozních makročlanků; izolujeme-li navzájem vzniklé makročlanky, ochráníme je tak při spojení různých elektrodových potenciálů.
- při rychlém proudění tekutin; molekuly vody trhají částice vzniklé koroze; zde je nutné dimenzovat potrubí pro tento druh zatížení.
- nedodržení postupů a nařízení při tvorbě povrchů a jejich úprav [8].

4.4 Optimální technologie výroby

Také technologické operace ovlivňují korozní odolnost výrobku. Zejména se jedná:

- pnutí a napětí v materiálu vlivem použité technologie (svařováním, tvářením či tepelným zpracováním výrobku)
- změnu původních struktur materiálu na struktury s menší odolností
- vzniklé elektrické makročlanky (vznikající při svařování, kde se svarový kov odlišuje svým složením od základního materiálu)
- hrubé povrchy vznikající po obrábění

- setrvání korozních produktů ulpělých při zpracování materiálu na povrchu výrobku, což způsobuje jednodušší usazení agresivních látek do povrchu [8].

4.5 Úprava okolního prostředí

Cílenou úpravou okolního prostředí a atmosféry lze snížit škodlivé a agresivní vlivy.

Snížením vlhkosti prostředí lze zabránit kondenzaci těchto částic na povrchu kovu a znemožnit tak vznik galvanických článků. V praxi se užívají vysoušedla absorbující prvky jako kysličník vápenatý, kysličník hlinitý, silikagel.

Existuje také možnost užití pasivační prostředků, zpomalující chemické reakce na povrchu materiálu. Inhibitory koroze, jak se zmíněným prvkům přezdívá, vytváří povlak pasivující ocel. Vše se odehrává v reakci mezi kovem a korozním prostředím. Mezi nejčastěji používané inhibitory řadíme dusitan sodný nebo dichan [8].

4.6 Elektrochemická ochrana

Podstatou je záměrné vytvoření galvanických makročlánků s požadovanou polarizací.

Obecně lze elektrochemické ochrany dosáhnout pomocí dvou metod. První metoda obsahuje využití katodické ochrany oceli, přičemž se chráněný kov stává katodou a nabývá tak imunního stavu vůči korozním činidlům. Opakem je anodická ochrana, kdy je z chráněného kovu anoda, která je schopna vytvořit pasivní vrstvu odolnou proti působení korozních činidel. [8].

Katodickou ochranu vytvoříme pomocí obětovaných elektrod s nízkým elektrodovým potenciálem proti základnímu materiálu, nebo pomocí stejnosměrných elektrických zdrojů. Chráněný kov je propojen na katodu, anodou je málo rozpustný a vodivý materiál, kterým je například grafit, olovo nebo titan.

Snadno pasivující se kovy užívají především anodické ochrany. Pasivní vrstva vzniká za přítomnosti silné polarizace kovu, která posouvá jeho elektrodový potenciál [8].

4.7 Povrchové úpravy

Povrchové úpravy základního materiálu jsou založeny na jednom z níže uvedených principů. Nová povrchová vrstva musí mít souvislý charakter a není přípustná jakákoliv propustnost ke chráněnému kovu. Předpokladem je dokonale izolovaný materiál. Neméně funkční je i vytvoření slitiny s lepšími antikorozními vlastnostmi. Ochránit kov lze také elektrochemickými principy, konkrétně se jedná o metodu katodické ochrany. V případě, že nejsme schopni korozi úplně zabránit, systematicky je možné korozní účinky minimálně zmírnit a snížit tak korozní agresivitu. Pomocť nám mohou různé složky v ochranných povrchových vrstvách [8].

4.8 Volba vhodné oceli

Technologie žárového zinkování umožňuje povlakovat většinu ze známých typů ocelí, včetně nelegovaných uhlíkových ocelí, také lze používat jemnozrnné oceli, kalené a popouštěné oceli, duté profily tvářené za tepla, duté profily tvářené za studena, oceli pro výztuž do betonu, šedou a temperovanou litinu. V případě jiných, nestandardních kovů, je vhodná konzultace se zinkovnou, případně na vzorku materiálu provést zkušební povlak, který by mohl napovědět, zda je ocel vhodná k pozinkování. Z praktických zkušeností jsou za nevhodné druhy ocelí považovány automatové oceli, ve kterých se vyskytuje síra [11].

Uhlíkové oceli

Jde o nejrozšířenější a nejvíce používaný druh oceli, která se z hlediska koroze netřídí. U těchto druhů ocelí je také třeba počítat s větší nerovnoměrností v chemickém složení oceli [14]. Uhlíkové oceli v atmosféře, půdě a vodách, tj. v přirozených podmínkách korodují v rozmezí několika desetin milimetru za rok. V neutrálních roztocích solí, v důsledku elektrochemického působení probíhá proces koroze rychleji. V alkalických roztocích jsou uhlíkové oceli stálé. Ochranný povlak tvoří nerozpustné hydroxidy, které jsou rozpouštěny teprve při vyšších koncentracích. Technicky maximální hranice je 50 % NaOH. V praxi je známá louhová křehkost, která vzniká při vyšších koncentracích a vyšších teplotách, jejichž projevem jsou trhliny, a jejichž příčinou je mezikrystalová koroze. V kyselinách se uhlíkové oceli rozpouštějí velmi rychle. Jedinými výjimkami jsou koncentrovaná kyselina sírová a dusičná. V jejich přítomnosti přechází ocel do svého pasivního stavu [12].

Oceli nízkolegované

Do skupiny ocelí nízkolegovaných patří např. ocel jakosti 15 217, známa také pod názvem ATMOFIX, která obsahuje 0,7% Si, 1,2 % Cr, 0,3 – 0,55 % Ni, 0,3 – 0,55 % Cu, 0,15 P. Úbytky oceli vlivem koroze jsou o 50 % nižší ve středně znečištěném prostředí, než u uhlíkové oceli. Vzniká zde ochranná vrstva, která je velmi přilnavá a chrání dostatečně ocel před korozí. Použitelnost oceli ATMOFIX v praxi je v současné době stále více směřována na výrobu ocelových konstrukcí, vystavených vnějším atmosférickým podmínkám a především mostních konstrukcí. Ústřední předností oceli je s ohledem na vynikající ochranné vlastnosti kysličíkové vrstvy to, že nevyžaduje jakoukoliv povrchovou úpravu a tím odpadávají náklady spojené s údržbou konstrukce [12].

Oceli korozi vzdorné

Korozi vzdorné oceli obsahují vysoké procento chromu, který zapříčiňuje vznik pasivního stavu zmiňovaných ocelí. Maximální obsah chromu, nutný pro dosažení pasivity je 12% Cr v tuhém roztoku železa alfa nebo gama s výjimkou chromu vázaného chemicky v karbidech, v nitridech atd. Dalšími legujícími přísadami tj. niklem, molybdenem, mědí získávají oceli speciální vlastnosti a nezbytnou odolnost v aktivním stavu.

Pasivitu lze nazývat s ohledem na mechanismus elektrochemické koroze a požadovanou elektroneutralitu korodujícího kovu, jako stav korozní odolnosti kovů v prostředí, ve kterém by jinak byly tyto oceli termodynamicky velmi málo odolné. Toto navýšení korozní odolnosti je zapříčiněno zpomalením anodového pochodu a přítomností velmi odolné oxidické pasivní vrstvy. Dynamická rovnováha mezi rozpouštěním a obnovováním oxidické vrstvy je definována rychlostí koroze v pasivním stavu, která se pohybuje v rozmezí několika setin milimetru ročně. Korozi vzdorné oceli mají dobrou odolnost ve vodních roztocích, jejichž oxidačně-redukční potenciál se vyskytuje v oblasti pasivity. Jinak je tomu u roztoků a jejich redukčních schopnostech, které aktivují povrch těchto kovů, největší schopnost se připisuje právě kyselině chlorovodíkové a teplé kyselině sírové [12].

Při volbě vhodného materiálu platí zásada splňující funkční požadavky konstrukce, stejně tak dlouhodobě snižuje náklady na pořízení a údržbu zařízení. Řešení tedy nespočívá ve volbě materiálu, který by danému prostředí odolával absolutně. Takový požadavek by byl jistě nesplnitelný [11].

5 Technologie žárového zinkování

Technologie žárového zinkování oceli spočívá ve vytvoření slitinového povlaku žárového zinku na povrchu součásti. Zinkování je složitý proces difúzních pochodů, elementárních metalurgických reakcí a termodynamických změn [2].

Povlak vytvořený žárovým pozinkováním je svým vzhledem, tloušťkou, strukturou a dalšími vlastnostmi výsledkem reakcí a působením mnohých faktorů [13].

5.1 Druhy žárového zinkování ponorem

Ocelové výrobky očištěné od mastnot, okují, rzi a dalších nečistot se noří do zinkovacích van obsahující roztavený zinek. Na povrchu oceli se během několika minut v lázni tvoří povlak složený z několika vrstev slitinových Fe-Zn fází a vnější vrstvou čistého zinku. Žárové zinkování lze uvést jako jednu z nejrozšířenějších metod povlakování kovů, zajišťující dlouhodobou protikorozi ochranu [11].

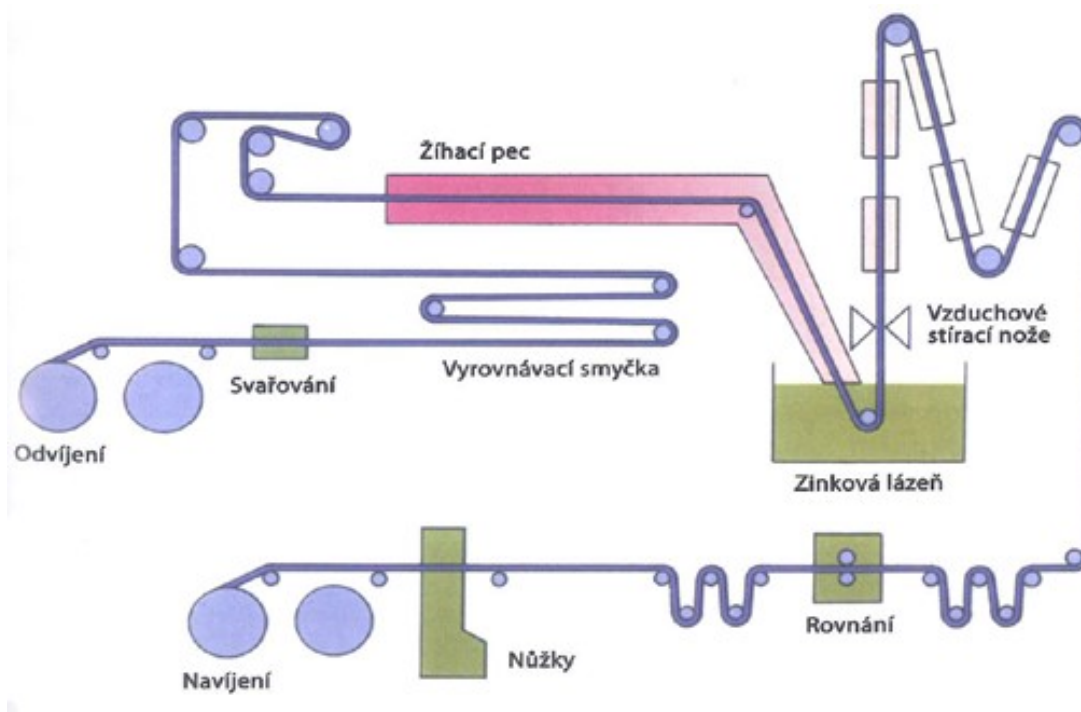
Podmínkou pro jejich zdařilé pozinkování je kvalitní smáčení povrchu zinkované součásti v zinkové tavenině. Právě z těchto důvodů jsou součásti určené k povlakování zinkem podrobeny chemické předúpravě pro dosažení kovově čistého povrchu k jeho aktivaci. Oceli jsou v první řadě odmaštěny v odmašťovací lázni a poté mořeny v mořící lázni. Mořením se z povrchu odstraní okuje, oxidy a korozní produkty, případně další rozpustné nečistoty. Před ponorem do lázně na vsázku nanášíme tavidlo. V suchém procesu kov noříme do lázně s tavidlem a následně vysoušíme, u mokrého procesu zinkování je tavidlo nasypáno přímo na hladinu lázně [2].

U mokrého procesu se ponoření součástí realizuje ručně, pomocí kleští nebo háků, neboť každou součást, vnořenou do zinkové lázně vrstvou tavidla je třeba následně vynořit přes druhou, čistou část hladiny [2].

Suchý proces provází nanášení tavidla předem tak, že ponoříme celou vsázku do lázně s tavidlem, kde se suší. Poté je vsázka umístěna do zinkové lázně. Suchý proces zinkování si vyžaduje mechanizaci pomocí jeřábů a dalších prvků. Z toho také plynou jistá omezení spojená s hmotnostní a rozměrovými vlastnostmi povlakovaných dílů. Stejně je tomu u zinkovacích van dané zinkovny [2].

Kontinuální zinkování

V kontinuálních zařízeních je vhodné pozinkovat zejména velkoobjemové série. Pro tyto linky je zásadní možnost přesného seřízení výrobního procesu. Tím je možné účinně kontrolovat základní parametry povlaku, jako je jeho vzhled, struktura a tloušťka. Jednou z nejpoužívanějších je Sendzimirova metoda. Pro technologii kontinuálního zinkování je velice vhodné například užití válcovaných plechů za studena. Ten lze svařit do nekonečného pásu a následně odmašťovat a mořit. Další operací je protažení pecí, kde se pás normalizačně žihá a povrch se tak zbavuje oxidů. Čistý pás se následně ponoří do zinkovací lázně, za působení ochranných atmosfér. Svisle navíjený pás oceli je následně navinut přes pneumatické stírací nože [2].



Obrázek č. 5 Schéma kontinuální linky žárového zinkování [15].

Zinková lázeň užívaná v procesu kontinuálního zinkování je nejčastěji legována hliníkem. Hliník s materiálem reaguje přednostně a vytváří tenký, stejnoměrný železo-hliníkový slitinový povlak. Ten zabraňuje mísení železa a jeho reakci se zinkem, čímž lze potlačit tvorbu křehkých železo-zinkových slitinových fází. Povlak je značnou částí tvořen houževnatým čistým zinkem a ten zajišťuje pro následující zpracování žárově pozinkovaných plechů kladné mechanické vlastnosti [2].

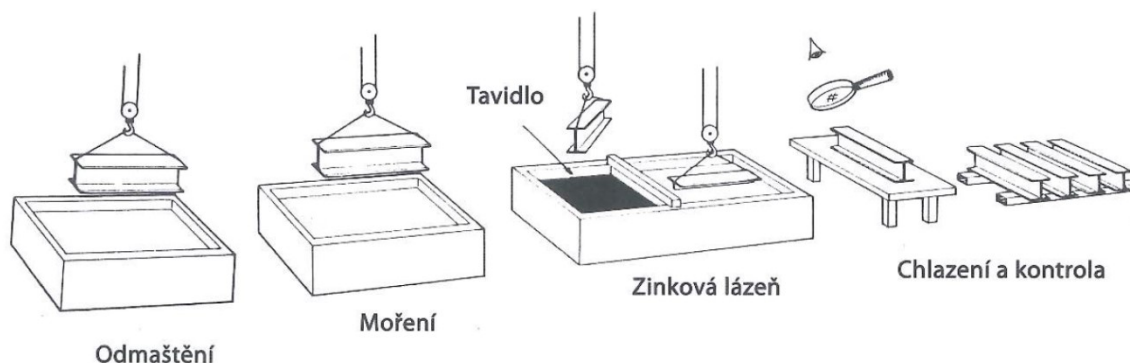
Kusové zinkování

Pokovování oceli po vsázkách má dnes jistě největší zastoupení. Tento proces se již patřičně standardizoval. V zemích Evropy jsou podmínky pro provádění žárového zinkování ponorem popsány v technické normě ČSN EN ISO 1461 [2].

Mokrý proces

Mokrý proces zinkování zaujímá jen malou část v produkci celé technologie žárového povlakování. Na rozdíl od suchého procesu zinkování nenajdeme v provozu operaci sušení. Také z tohoto důvodu byl proces nazván mokrým. Neproduktivní zinkovací operace, zejména kvůli ruční manipulaci s výrobkem, je stále udržována pro svoji schopnost zinkovat jakkoliv složitý a členitý výrobek. Vsázka se ihned po vyjmutí z mořící lázně, v mokrému stavu, ponoří do roztavené zinkové lázně a následně jsou součásti vynořovány za hradítkem [2].

Mokrý zinkování

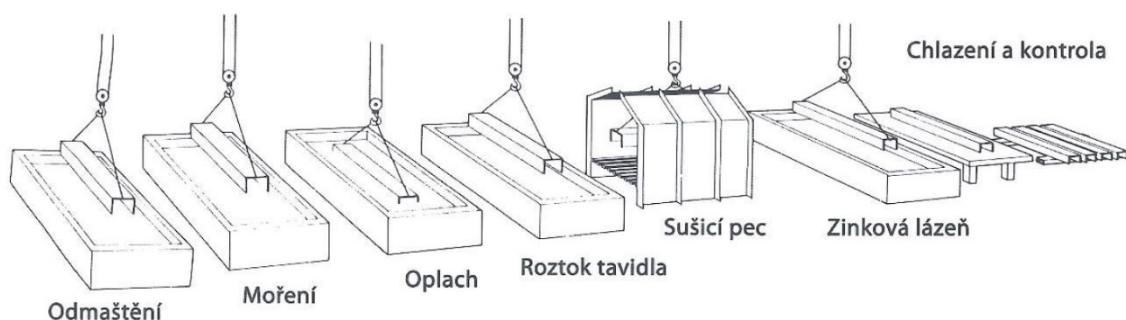


Obrázek č. 6 Proces mokrého zinkování oceli [15].

Suchý proces

Ve většině případů se v praxi setkáme právě s technologií suchého procesu zinkování. Právě pro svoji obrovskou produktivitu při určitém stupni mechanizace. V těchto zinkovnách lze obvykle pokovovat i nadrozměrné dílce, u kterých jsou limitní zejména přepravní možnosti [2].

Suché zinkování



Obrázek č.7 Proces suchého zinkování oceli [15].

Výrobní linky žárového zinkování mohou mít také liniový průběh. Uspořádání linky lze rozložit do písmene U nebo jejich kombinací. Předem připravený materiál je nejprve chemicky upraven. Smáčecí vany s jednotlivými lázněmi jsou seřazeny podle sledu technologických operací. Začínající odmašťovacími lázněmi, přes mořící a oplachovací lázně až po lázně naplněné tavidly. Abychom dosáhli perfektních výsledků při moření kovu, je nutné počítat s vyššími časovými úseky a je proto nutné navrhnout pracoviště chemických předúprav více mořícími lázněmi. Nejvíce používaný typ pokovování je proveden po vsázkách. Ty musí projít napříč celou výrobní linkou tak, jak byly zavěšeny. Za zinkovací lázni je možno zařadit chladicí vodní lázeň, případně výsledný produkt žárového zinkování uložit do skladových prostor k vychladnutí na vzduchu [2].

5.2 Mechanická a chemická předúprava povlaků žárového zinku

Kovové součásti, které se rozhodneme žárově pozinkovat, je nutné řádně očistit. Zjistíme tak přílnavý povrch, vhodný pro novou vrstvu žárového zinku. Povrchy znehodnocené například barvou, označovacími barvami nerozpustnými ve vodě, nedostatečně očištěnou struskou po svařování, je vhodné mechanicky odstranit tryskáním či broušením. Také je třeba z povrchu odstranit ulpělé zbytky formovacích písků z odlitků. Křemičitany obsažené v písku nelze v kyselině chlorovodíkové, sírové nebo chloridu železnatém odmořit [2].

Chemická předúprava probíhá v moderních zinkovnách na uzavřených pracovištích. Tím lze zajistit záchyt emisí vznikajících při operaci moření. Negativní vlivy na životní prostředí jsou tak sníženy na minimum a zinkovna je také schopna vytvořit přijatelné pracovní podmínky pro své pracovníky. Mezi základní operace chemické předúpravy

povrchu žárově zinkovaných součástí jsou odmaštění, moření a (v případě suchého procesu) nanášení tavidla. Jednotlivé chemické operace jsou odděleny oplachy, čímž jsou zinkovny schopny zabránit přenosu chemikálií mezi lázněmi [2].

5.2.1 Odmašťování

Chemické úpravy povrchu začínají odmašťováním. Kovy k pozinkování jsou v první fázi zbaveny mastnot, které mohou bránit ideálnímu smáčení v mořicí lázni. Zinkovny užívají alkalických nebo kyselých odmašťovacích přípravků [2].

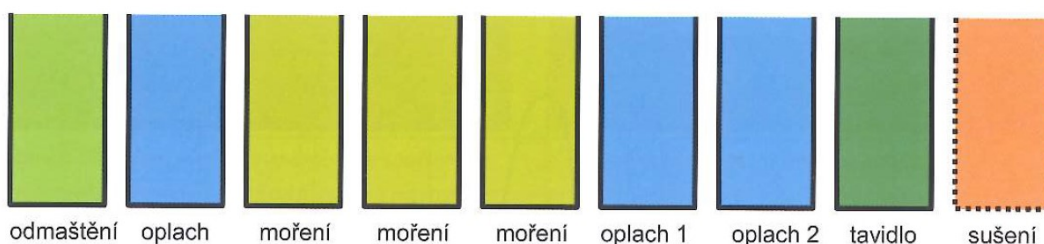
Základními přísadami alkalických přípravků jsou složky hydroxidu sodného a fosforečnanu draselného. Proces odmašťování vzniká rozpouštěním tuků a jejich rozptýlením do emulzí. Účinnost odmašťování je schopna podpořit i teplota lázně. Ta by se měla pohybovat nad hranicí 50 °C. Po alkalickém odmaštění je vždy nutné aplikovat oplach součástí, abychom předešli znehodnocené kyselé mořicí lázni [2].

Zinkovny začínají používat také technologii kyselého odmašťování oceli. Ta je tvořena tenzidy s využitím účinků kyseliny fosforečné ve směsi s kyselinou dusičnou, sírovou nebo chlorovodíkovou. Kyselé odmašťovací lázně jsou výhodné zejména díky usazování sedimentačních částic na dně vany. Tam leží vysrážené tuky, které vznikly v průběhu odmašťování. Usazené částice lze po přečerpání lázně odstranit a tím se značně prodlužuje její životnost. Kyselé odmašťovací přípravky pracují při teplotě prostředí, nevyžadují nákladný ohřev a snižují tak produkci nebezpečných odpadů. V porovnání s alkalickými přípravky mohou mít kyselé přípravky nižší účinnost [2].

5.2.2 Moření

Kovově čistý povrch odmaštěných součástí je způsoben mořením v anorganických kyselinách. K moření je užívána kyselina chlorovodíková v obsahu do 14%. Pro větší účinnost je lázeň podpořena chloridem železnatým, který dobře rozpouští okuje. Životnost lázně degraduje zvyšující se obsah železa, při klesajícím obsahu kyseliny chlorovodíkové. Oba prvky je nutné udržovat na stejném poměru. Na základě chemického složení se doplňuje objem kyseliny chlorovodíkové na základě odčerpaného objemu mořicího roztoku. Zinkovny do lázně také záměrně přidávají inhibitory, které brání rozpustnosti železa při moření. Lze tak snížit nasycení oceli vodíkem [2].

U mořících procesů se také můžeme setkat s využitím kyseliny sírové. Kyselinu je pro správný efekt nutno ohřívat na teplotu nad 50 °C. Tím ovšem vznikají nežádoucí emise a s tím i spojená vyšší energetická náročnost [2].



Obrázek č. 8 Schematické vyjádření chemické předúpravy povrchu [15].

5.2.3 Oplach

Po mořícím procesu je v suché technologii zinkování na řadě oplach. Tím se předchází k přenosu chloridu železnatého ze zboží do tavidla a také do zinkové lázně, kde má škodlivé účinky. Tam zvyšuje tvorbu tvrdého odpadního zinku [2].

5.2.4 Tavidlo

Než je v suchém procesu zinkování aplikován povlak žárového zinku, musí být povrch součástí nanесeno tavidlo. Lázeň s tavidlem tvoří roztok chloridu zinečnatého a chloridu amonného, v poměru 3:2. Obsah soli ve vodě by měl být zhruba 400 g/l. Tavidlo je nutné udržovat na teplotě 50 °C. Nanесené tavidlo se usuší a na povrchu zinkovaného kovu se vytvoří ochranný povlak, jenž zabraňuje postupu oxidace [2].

V zinkové tavenině s teplotou přibližně 450 °C, dochází k rozpadu chloridu amonného (NH_4Cl) na čpavek (NH_3), který z taveniny uniká, a na chlorovodík (HCl). Ten rozpouští oxidické částice zinku a hliníku na hladině zinkové lázně. Umožní tak spojení očištěného povrchu kovu s roztaveným zinkem. Chlorid zinečnatý (ZnCl_2) snižuje povrchové napětí zinku, aktivuje povrch a způsobuje metalurgickou reakci, která probíhá během prodloužení vsázky v zinkové lázni mezi železem a zinkem [2].

Pro tavidlo má velice nepříznivý vliv obsah železa. Může tak vznikat vysoké procento odpadních látek ve formě tvrdého zinku. Delší doba ponoru do lázně s tavidlem zapříčiní rozpuštění železa v tavidle. Příčinou tohoto problému je mírně kyselé pH (4,5) tavidla. Do tavidla je z mořícího roztoku přenášen také chlorid železnatý. Ten ulpívá v kapsách a

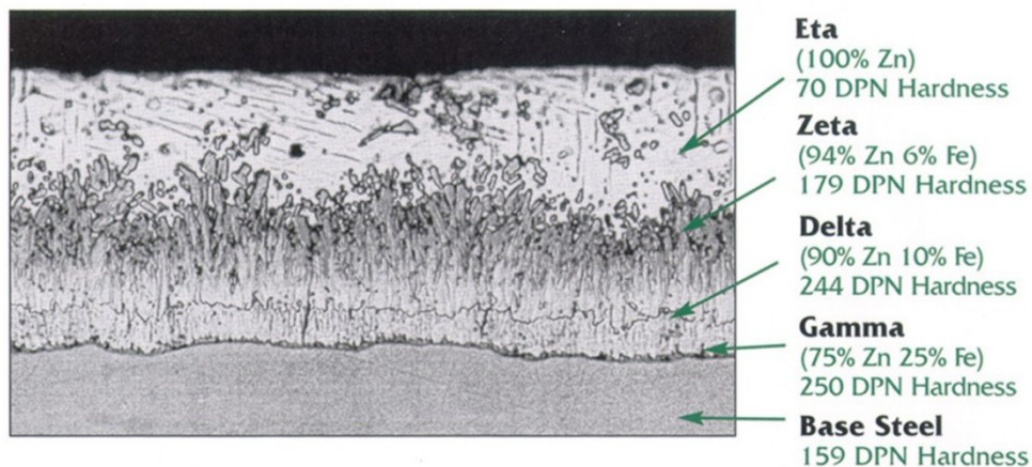
zákoutích. Pro regeneraci tavidla se používá peroxid vodíku H_2O_2 . Podobného účinku lze dosáhnout pomocí manganistanu draselného. Vzniká zde nerozpustný burel, který je společně s hydroxidem železitým odfiltrován [2].

5.2.5 Sušení

U suchého procesu zinkování je třeba vysušit tavidlo nanesené na součásti určené k pozinkování. Při ponořování vsázky do zinkové lázně by mohlo docházet k rozstříku zinku. Vysoušení probíhá ve ventilovaných boxech, ohříváním odpadním teplem z ohřevu tekutého kovu. Ihned po vysoušení probíhá ponoření součásti do zinkové lázně [2].

5.3 Struktura povlaků žárového zinku

Metalurgické reakce železa se zinkem jsou velice citlivé na nejrůznější vlivy. Zejména vliv chemického složení a struktury oceli, také technologie a parametry žárového zinkování, které vytváří různé struktury zinkovaného povlaku [16].



Obrázek č. 9 Struktura povlaků žárového zinku [17].

Křemík (Si) a fosfor (P) patří mezi prvky, které mohou způsobit delší trvání reakce mezi železem a roztaveným zinkem na povrchu oceli. Tak je možné na oceli s určitým chemickým složením získat stejnoměrné povlaky s ohledem na jejich vzhled, tloušťku a drsnost povrchu. Stejně tak je možné ovlivnit reakce mezi ocelí a zinkem předchozím zpracováním [11].

Tabulka 2: Přehled vlastností žárového zinku [11]

Třída	Typický obsah reaktivních prvků	Doplňující informace	Typické vlastnosti povlaku
A	≤0,04 % Si a <0,02 % P	viz poznámka 1	Povlak má lesklý vzhled a jemnější texturu. Stavba povlaku obsahuje vnější vrstvu čistého zinku.
B	0,14 % Si až 0.25 % Si	Slitina Fe/Zn může dosahovat až k povrchu povlaku. S rostoucím obsahem křemíku roste tloušťka povlaku. Reaktivitu oceli mohou ovlivňovat i jiné prvky. Zejména obsah fosforu převyšující 0,035 % způsobí zvýšení reaktivity.	
C	> 0,04 % Si až ≤ 0,14 % Si	Mohou vznikat povlaky s nadměrnou tloušťkou.	Povlak má tmavý vzhled a hrubší texturu. V povlaku převažují slitiny železo/zinek, které často dosahují až k povrchu povlaku. Odolnost proti poškození při manipulaci je snížena
D	> 0,25 % Si	S rostoucím obsahem křemíku roste tloušťka povlaku	
<p>POZNÁMKA 1 Lze očekávat, že tyto vlastnosti budou dosaženy i na ocelích, jejichž složení vyhovuje vztahu $Si + 2,5 P < 0,09\%$. U oceli válcovaných za studena lze očekávat, že tyto vlastnosti budou dosaženy na ocelích, jejichž složení vyhovuje vztahu $Si + 2,5 < 0,04 \%$.</p> <p>POZNÁMKA 2 Vlastnosti povlaku uvedené v této tabulce mohou být významně ovlivněny přítomností legujících prvků (např. niklu) v zinkové tavenině. Tato tabulka neposkytuje vodítko pro žárové zinkování ponorem při vysokých teplotách (tj. ponor do roztaveného zinku o teplotě 530°C až 560 °C).</p> <p>POZNÁMKA 3 Složení oceli v této tabulce se budou působením jiných činitelů značně měnit, takže se změní i jednotlivé mezní hodnoty.</p>			

Vliv křemíku (Si)

Snížení obsahu nežádoucích prvků ve struktuře oceli lze dosáhnout příměsí kyslíku. Rozpustnost kyslíkových částic se ovšem v závislosti na teplotě výrazně snižuje. V praxi se před odléváním oceli užívají právě dezoxidační prvky, které podporují vázání kyslíkových částic s uhlíkovými. V opačném případě by ocel výrazným způsobem změnila své vlastnosti vlivem vzniku exogenních bublin oxidu uhelnatého. Dezoxidační proces těží z vyšší afinity ke kyslíku, než v případě železa. Lze využít prvky jako je mangan, hliník či křemík. Nejúčinnějším ze zmiňovaných prvků je právě křemík. Ten je v oceli schopen ovlivnit kvalitu a strukturu zinkových povlaků a je tak důležitý pro tvorbu povlaků žárového zinku [2].

Studiem obsahu křemíku v žárově pozinkované oceli se zabýval Robert W. Sandelin a výsledkem jeho práce byl fakt, že u oceli s obsahem křemíku nad 0,03% dochází k prudkému nárůstu zinkového povlaku. Dalšími výzkumy Johna J. Sebesty, byla rozvinuta teorie říkající, že při překročení Sandelinovy oblasti (tj. 0,03 až 0,12% hmotnosti obsahu Si) tloušťka povlaku se zvyšujícím se obsahem křemíku dočasně klesá. Při zvýšení koncentrace křemíku nad oblast, kde je obsah přibližně 0,25% tloušťka povlaku opět roste [18].

Oceli neuklidněné křemíkem

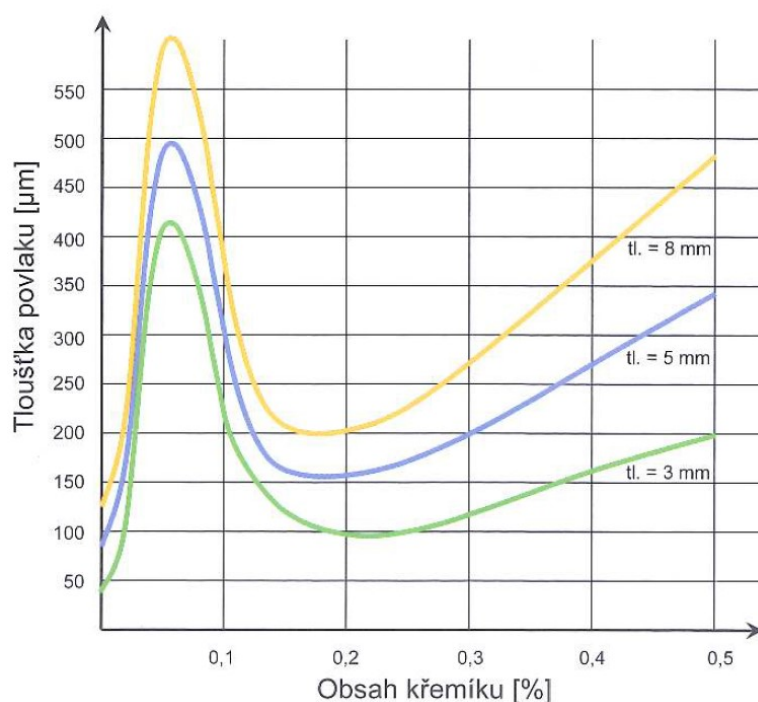
Pro dosažení kvalitních povlaků žárového zinku praktické zkušenosti doporučují zvolit konstrukční ocel obvyklé jakosti. Takové oceli, při jejichž výrobě nebylo použito uklidňování oceli pomocí křemíku. Ve vrstvách ocelí neuklidněných křemíkem je znatelný podíl slitinových fází δ . Pro tuto fázi jsou charakteristické hexagonální krystaly s těsným uspořádáním. Nepropustným povlakem pak účinně odděluje substrát od taveniny a velice rychle zpomaluje proces difúze železa a zinku. Na povlaku tvořené fází δ je vrstva jemných jednoklonných krystalů fáze ζ zarovnaných ve formě pažitů. Slitinovou vrstvu zinkového povlaku téměř vždy překrývá vrstvička čistého zinku zachyceného na povrchu a prostupujícího do rozvolněných krystalů fáze ζ . Tyto povlaky a jejich struktura se vyznačuje dobrými mechanickými vlastnostmi. Po nanesení zinkového povlaku, se u konstrukčních ocelí neuklidněných křemíkem, obvykle můžeme setkat s mírným vychýlením od minimálních hodnot tloušťky vrstvy, stanovených normou ČSN EN 1461 [2].

Pokud u feritických ocelí s velmi nízkým obsahem křemíku dostatečně prohřejeme povrch, začnou uvnitř vznikat tenké, souvislé vrstvy fáze δ společně s primární vrstvou fáze ζ , která je charakteristická poměrně konzistentní, paralelním uspořádáním těsně přiléhajících jednoklonných krystalů. Následnou difúzí atomů železa vznikají v sekundární vrstvě fáze ζ ,

oddělené od primárních vrstev zřetelným rozhráním, ovšem tloušťka povlaku fáze δ je neměnná. Ve výjimečných případech lze zjistit přítomnost i více přes sebe vytvořených vrstev fáze ζ . U fáze δ můžeme v zinkové lázni pozorovat nárůst tloušťky vlivem delšího časového prodloužení. U těchto fází dochází ke zrání, přičemž chrání oba kovy před difúzí. Metalurgické procesy, které jsou zodpovědné za tvorbu povlaku, se tak výrazně zpomalují [2].

Oceli uklidněné křemíkem

Výrazně komplikovanější je to u ocelí, které jsou uklidněné křemíkem. Křemík zásadně ovlivňuje reakce mezi železem se zinkem a na vlastnosti vrstev žárového zinkování má nepříznivý vliv. Vrstvy vytvořené na ocelích uklidněných křemíkem jsou tlusté a křehké, mají větší náchylnost k mechanickému poškození. Vše je zapříčiněno dominantní vrstvou slitinové fáze ζ skládající se z neuspořádaných jednoklonných krystalů. Pokud bychom chtěli docílit přijatelné tloušťky a struktury, je třeba obsah křemíku v oceli udržet v ověřených mezích. Mluvíme o Sebistyo oblasti, tj. mezi 0,15 až 0,25 % [19].



Obrázek č. 10 Sandelinův diagram [15].

Pomocí Sandelinova diagramu (obr. 10) lze graficky vyjádřit závislosti tloušťky povlaku žárového zinku na obsahu křemíku [2].

Po ohřátí povrchu zinkovaných dílů z konstrukčních ocelí uklidněných křemíkem se začne tvořit tenká vrstva fáze δ , překrývající se vrstvou fáze ζ . Fázi ζ tvoří jemné, neuspořádané jednoklonné krystaly. Pokud součást i nadále ponecháme v zinkové lázni, zraje v povlaku kovu nesouvislá vrstva fáze δ . Šesterečné krystaly této fáze s různou délkou, orientované kolmo k podkladu, vytvoří drúzy prorůstající do vrstvy fáze ζ [2].

Jemné krystaly fáze ζ se postupem času v lázni spojí do kompaktních celků o různé velikosti a s navazujícím časovým úsekem pod hladinou zinkové taveniny se tloušťka jejich vrstvy lineárně zvětšuje. Zde není bariéra vrstvy dané fáze tak účinná a nic tedy nemůže bránit vzájemné difúzi atomů [2].

Sandelinův diagram lze užívat pouze k přibližné orientaci. Zinkový povlak je závislý na celé řadě vlivů, mezi kterými je například tloušťka povlakované součásti, chemické složení oceli, zinková lázeň, její teplota či doba ponoru. Proto není možné z diagramu stanovit přesnou tloušťku výsledné vrstvy [2].

Ocel s nízkým obsahem křemíku, přibližně do obsahu 0,03%, můžeme specifikovat jako struktury, pro které jsou typické vrstvy fází δ , ζ a η . Slitinové fáze δ a ζ tvoří jemné, těsně přiléhající krystaly, které jsou vždy vrstveny povlakem čistého zinku (fáze η). Povlak se může chlubit výbornou mechanickou odolností a naměřená tloušťka jen mírně překračuje minimální hodnoty uvedené normou ČSN EN ISO 1461 [2].

Pro žárově zinkovanou ocel pohybující se svým obsahem křemíku v Sandelinově oblasti (0,03 až 0,12 %), jsou charakteristické tlusté vrstvy tvořené ztuhlymi kašovitými hmotami. Jejich vznik je přisuzován jemným krystalům fáze ζ rozptýlených v čistém zinku. Často jsou tyto povrchy znehodnoceny vlivem stečenin. Také může docházet ke snížení přilnavosti, vlivem ředin vznikajících intenzivní difúzí kovu ze substrátu [2].

U křemíkem uklidněné oceli s dobrými mechanickými vlastnostmi lze žárový zinek doporučit jen v případě dodržení rozmezí obsahu křemíku od 0,15 do 0,25%. Jedná se o Sabistyo oblast, která předpokládá tlustý a poměrně křehčí povlak zinku než na oceli neuklidněné křemíkem. Mechanická odolnost vrstev je ovšem dostačující [2].

Zásadně není vhodné provádět žárové zinkování u oceli s vyššími obsahy křemíku (nad 0,28 %). Vrstvy zinku jsou velice tlusté a křehké. Nedoporučují se také pro svoji nízkou mechanickou odolnost [2].

5.4 Vliv chemického složení oceli

Žárový zinek a jeho strukturu ovlivňují kromě křemíku i další prvky, které se v oceli vyskytují jako příměsi či nežádoucí nečistoty. Konečnou kvalitu povrchu může také ovlivnit přítomnost cizorodých látek. Tyto látky se nacházejí v povrchových vrstvách substrátu a právě na nich se při tuhnutí tekutého zinku tvoří krystaly fáze ζ [2].

Vliv fosforu (P)

Fosforu byly v minulosti prokázány podobné účinky, na které můžeme poukázat u křemíku, v oblastech vyznačených Sandelinem. Vliv fosforu na žárové zinkování je patrný u oceli s obsahem křemíku do 0,03%. Abychom zabránili negativním vlivům těchto prvků, je nutné udržet je v určitých hranicích. Pro kvalitní povlak žárového zinku je třeba splnit základní podmínku [18] [2]:

$$Si + 2,5P < 0,09 \quad (5.4.1)$$

Si = obsahu křemíku

P = obsah síry

Vliv síry (S)

Vyšší obsah síry lze vyznačovat především u automatové oceli. Ta bývá sycena sírou, zejména pro lepší obrobiteľnosť. Vysoké procento síry je při operaci zinkování nevýhodné pro svoji schopnost nadměrně rozpouštět ocel v zinkové tavenině. Tím se naruší geometrie výrobků z oceli, již při obsahu nad 0,15% síry. To se může negativně promítnout zejména u závitových ploch, které tak ztrácejí svoji funkčnost [2].

Vliv manganu (Mn)

Mangan v oceli pomáhá zvyšovat konzistenci povlaků žárového zinku a také jeho mechanické vlastnosti. Pokud se obsah manganu v oceli pohybuje nad hranicí 1,25%, pro povlak to znamená těsnější uspořádání jednoklonných krystalů fáze ζ [2].

Vliv uhlíku (C)

U konstrukčních ocelí se zaručenou svařitelností se maximální obsah uhlíku blíží k hranici 0,2%. Právě zmiňovaný druh oceli je v praxi nevíce používán pro žárově zinkované povlaky. Reakce mezi ocelí a zinkovým povlakem není do obsahu uhlíku 0,3% nijak závratná, ovšem při dalším nárůstu obsahu uhlíku se podstatně zvýší reakční rychlosti, které zapříčiní velké tloušťky zinkového povlaku [19]. Volné částice uhlíku precipitované na hranici zrna mohou zapříčinit vznik vodíkové koroze při moření. Proti účinku vodíku v oceli lze účinně bojovat pomocí vhodných legur, které vytváří odolné karbidy [2].

Vliv hliníku (Al)

Technické experimenty dokázaly také negativní vliv hliníku při žárovém zinkování. Je zde schopen vytvářet směsné struktury a je jedním z příčin této problematiky. Hliník můžeme nalézt společně s křemíkem v uklidněných ocelích pro své dezoxidační účinky. Hliník ve vrstvě žárového zinku přednostně reaguje s namáčenou ocelí a vytváří velmi tenký a nesouvislý povlak železo-hliníkových fází, která zabraňuje difuzním reakcím oceli. Konečným produktem je tak nerovnoměrný železo zinkový povlak [2].

Vliv dalších prvků

Prvky jako chrom a nikl se obvykle používají ocelí, které mají korozivzdorné vlastnosti. Ty se však žárově povlakuji jen zřídka. Prvky jako jsou niob, titan či vanad se v praxi využívá v souvislosti s jemnozrnnými ocelmi. Jmenované prvky ovšem nemají díky svému nízkému obsahu žádný výraznější vliv, naopak jsou jejich hodnoty vzhledem k ostatním prvkům v oceli zanedbatelné [19].

5.5 Vliv legur v zinkové lázni

Příměsí některých dalších kovů lze dosáhnout lepších vlastností zinkové lázně, nejvýrazněji je ovlivněno nanášení zinkového povlaku. Kompletní informace i jednotlivé obsahy prvků a nečistot lze najít v normě ČSN EN ISO 1461. Ta uvádí nejvyšší hodnoty a hranice hmotnostního podílu do obsahu 1,5 % [2].



Obrázek č. 11 Vana pro žárové pozinkování oceli [20].

Hliník v zinkové lázni

Hliník do lázně přidáváme za účelem omezení oxidace u její hladiny. Zinkovny nejčastěji udržují rozptyl obsahu hliníku v rozmezí 0,003 až 0,005%. Při vyšších koncentracích způsobuje výraznější vrstvy oxidu hlinitého na hladině lázně, který tavidlo nemůže rozpustit a způsobuje tak nedostatky v povlaku žárového zinku. Komerční zinkovny využívají k legování zinkových lázní přídavky kupovaných hutních zinků s vyššími obsahy hliníku. Jeho přítomnost ve vrstvách žárového zinku výrazně zvyšuje odolnost proti korozi. Při obsahu hliníku mezi 5 až 15% byly v minulosti zjištěny vyšší nároky na nanášení pozinkových vrstev. Právě takové podmínky zajišťují zinkovací linky s kontinuálním procesem zinkování [2].

Cín

Složky cínu podporují v technologii žárového zinkování růst tzv. zinkových květů. Převážně se tento proces děje při koncentraci do 1%. Pro legující cín je charakteristická výrazná kresba, zvyšující dekorativnost pozinkovaných dílů. Ve velmi nízkých koncentracích cínu se za podpory obsahu křemíku výrazně zvyšuje reaktivita zinku a železa

a tím také roste tloušťka vrstvy. Cín u oceli uklidněné křemíkem, v obsahu kolem 0,5%, je naopak schopen snížit tloušťku výsledného povlaku. Vliv cínu na snížení tloušťky vrstvy žárového zinku u křemíkem uklidněných ocelí je možné podpořit souvislým legováním zinkové lázně [19].

Cín s obsahem nad 0,1% může dle předešlých zkušeností z provozu potenciálně zvýšit náchylnost k LMAC (Liquid Metal Assisted Cracking). Z těchto důvodů se od legování zinkové lázně pomocí cínu ustupuje [2].

Nikl (Ni)

Nikl v zinkovací lázni snižuje u ocelí s obsahem křemíku, od 0,03 přibližně do 0,12% , vliv Sandelinova efektu. Vrstva tvořená lázní dolegovanou pomocí niklu je pravidelná s rovnoměrnou tloušťkou a dobrými mechanickými vlastnostmi. U ocelí s podílem křemíku nad 0,12% už příměs niklu vlastnosti povlaku žárového zinku neovlivňuje [2].

Olovo (Pb)

Olovem se nejčastěji legují taveniny, které mají splnit požadavek nízkého povrchového napětí, nízké viskozity taveniny a lepší stékavosti při vyjímání dílů ze zinkovací vany. Olovo je v praxi stále používáno i navzdory zdravotní škodlivosti. V zinkových lázních se částice olova rozpouští a při teplotách okolo 450°C se přidává jeho čistá forma s obsahem přibližně 1,2%. Díky vyšší hmotnosti olova se částice po rozpuštění usadí na dně vany a několik desítek milimetrů široká vrstva tak chrání dno zinkovací vany proti mechanickému poškození. Další výhodou je jednodušší sběr nahromaděného tvrdého zinku ze dna vany [2].

Bismut (Bi)

Místo užití nevhodné příměsi olova lze do zinkovací lázně přidat malé množství Bismutu. Ten zvyšuje tekutost zinkové lázně a na základě zkušeností se obsah příměsi pohybuje do 0,1% [2].

6 Konstrukční řešení výrobků určených k žárovému zinkování ponorem

Stav povrchu

Ocel, která má být žárově pozinkovaná musí být před ponorem do lázně řádně očištěna. Nejčastěji doporučovanými metodami předúpravy oceli jsou odmaštění a moření. Ne všechny nečistoty ovšem lze odstranit mořením. Povrchové nečistoty obsažené na povrchu oceli jako jsou uhlíkaté vrstvy, oleje, mazací tuky, nátěry struska po svařování, nálepky, lepidla, označovací materiály, oleje z výroby a podobné nečistoty je nutné odstranit ještě před aplikací mořidla. Tím lze dosáhnout účelnějších a účinných předúprav. Za očištění a předúpravu povlakovaného materiálu nenesou zinkovny žádnou zodpovědnost a vše musí být připraveno před přijetím materiálu [11].

Vliv drsnosti povrchu oceli na tloušťku žárového zinkového povlaku

Drsnost oceli má podstatný vliv na tloušťku a konečnou strukturu povlaku. Nerovný povrch oceli tak zůstává i po žárovém zinkování hrubý a nevzhledný. Drsnost povrchu kovů před mořením vlivem tryskání, hrubým broušením atd., vytváří povlak s větší vrstvou žárového zinku [11].

Vliv tepelného řezání

Při dělení oceli plamenem, laserem nebo plazmatem dochází v materiálu ke změně struktury a jeho složení v oblasti pálení a v nejbližším okolí této plochy. V některých případech tak může nastat problém s dodržení minimální tloušťky povlaku. Pro dosažení dobré přilnavosti žárového povlaku, je nutné brousit takto tepelně ovlivněné plochy a odstranit z nich ostré hrany [11].

Vliv vnitřních napětí v ocelovém podkladu

Žárové zinkování ponorem znamená ponor očištěných ocelových produktů podrobených předběžné úpravě do lázně roztaveného zinku při teplotě 450 °C a jejich vynoření po ukončení metalurgických reakcí, při kterých se na povrchu oceli vytváří povlak. Ponořením oceli do lázně dochází k odstranění velkých nebo nerovnoměrných napětí ve výrobku. V takovém případě zinkovna neodpovídá za deformace vznikající ve výrobku během operace zinkování. Specifické stavy napjatosti a jejich sledování při procesu zinkování totiž nejsou v kompetenci zinkovny. Pokud ovšem nedošlo k deformacím například nevhodným zacházením či špatným zavěšením výrobku [11].

Deformační praskání

Deformačnímu praskání v ocelových výrobcích určených pro žárové zinkování lze předejít užitím vhodného konstrukčního řešení. V některých zvláštních případech se lze setkat s jevem, kdy je přesáhnutá mez pevnosti v tahu vlivem vnitřního zbytkového napětí [11].

Vlivem ohřevu a ochlazení oceli vznikají rozdílné teplotní roztažnosti prvků ve výrobku, které se vzájemně ovlivňují s již existujícími napětími v oceli. Velikost výsledného napětového pole ve výrobku je velice obtížně předpovědět. Cykly ohřevu a ochlazování mohou ovlivnit nerovnoměrná napětí a zároveň přispět k tomu, že deformace dosáhnou určitého stupně [11].

Užitím vhodného konstrukčního řešení je možné snížit vznik deformací vlivem žárového zinkování. Pokud se na základě zkušeností ukazuje, že určité typy ocelí, postupy předběžné úpravy, tepelného a mechanického zpracování, moření a žárového zinkování ponorem vedou k uspokojivým výsledkům, můžeme tak usuzovat, že u stejné kombinace ocelí a postupů předběžných úprav, tepelných a mechanických zpracování a žárového zinkování, neměli bychom čekat žádné výraznější problémy s křehnutím. Tvrzená a vysokopevnostní ocel, ocel s mezí kluzu přes 650 MPa, může obsahovat vnitřní napětí takové velikosti, že moření a žárové zinkování ponorem mohou zvýšit riziko nebezpečí praskání oceli v zinkovací lázni [11].

Vodíkové křehnutí

Nejčastěji používané konstrukční oceli vlivem moření nekřehnou. Absorbují vodík, a pokud jej zbyde malé množství, ocel to nijak zásadně neovlivní. Při vyšších hodnotách tvrdosti je třeba dbát o správnou, tím je myšleno co nejnížší absorpci vodíku. Svařovaná pásma teplem ovlivněné oblasti konstrukčních ocelí nepřesahují tvrdost 340HV a v důsledku toho při operaci moření neprobíhá křehnutí vlivem absorpce vodíku [11].

Křehnutí v důsledku zpevnění stárnutím

Pro předcházení rizik křehnutí oceli je nutné při výrobě produktu zajistit nízké lokální deformace za studena. Pokud tomuto požadavku není možné vyhovět, je možné aplikovat před mořením a následným namáčením v lázni, tepelné zpracování k odstranění pnutí. Další variantou je změna materiálu výrobku za ocel, která nemá sklony ke stárnutí.

Křehnutí, jedná-li se o tváření za studena, je základní metalurgický jev, vyskytující se u všech typů ocelí. Obecně se pevnost v oceli s ohledem na rozsahy deformací za studena zvyšuje na úkor houževnatosti a tažnosti. Křehnutí ocelí tvářených za studena snížíme právě volbou oceli s vyšší houževnatostí [11].

Praskání a křehnutí vlivem působení tekutého kovu

Praskání, ke kterému může dojít vlivem působení tekutého kovu (LMAC – liquid metal assisted cracking), nebo také křehnutí vlivem působení tekutého kovu (LME – liquid metal embrittlement) je problémové, pokud dojde ke smíšení vlastností oceli a parametrů procesu výroby a žárového zinkování. Následně se mohou vytvořit předpoklady pro vznik křehkých trhlin v ocelovém výrobku. Tento jev je ovšem zcela nahodilý. Na základě těchto problémů byla ovšem vydána směrnice doporučující úpravu konstrukčního řešení, popisující produkt a jeho vliv na žárové pozinkování [11].

Rozměrné produkty nebo výrobky z oceli o velké tloušťce

Manipulace s rozměrově náročnějšími výrobky je podstatně náročnější a je také k ní také potřeba počítat delší manipulační časy. Také oceli větších tloušťek a jejich metalurgické vlastnosti mohou vyvolat tvorbu povlaků větších tloušťek [11].



Řešení skladování a dopravy

Obrázek č. 12 Skladování hotových výrobků.

Výrobky pokovované žárovým ponorem je třeba ukládat s maximálním ohledem na bezpečnost, manipulaci, skladování a přepravu. Lze tak předcházet vzniku skvrn bílé rzi, především oxidu a hydroxidu zinečnatého, které se na povrchu zinkovaných povlaků tvoří při skladování ve vlhkém prostředí. Takovým chybám je třeba předcházet dohodou se zákazníkem již při tvorbě objednávky zinkového povlaku. Na základě takové dohody lze skladovat zinkem ošetřené povrchy tak, aby okolo povrchu mohl proudit vzduch a výrobky nebyly těsnány příliš na sebe [11].

7 Experimentální část

Diplomová práce na téma analýza mikrostruktury ocelových výrobků s pozinkovanou vrstvou se ve své experimentální části zabývá vzorky s žárově zinkovanými vrstvami. Cílem práce je porovnat a zhodnotit povlaky vytvořené na povrchu oceli a různými metodami měření otestovat jejich hranice a velikosti na základě teoretických poznatků o žárovém zinkování ponorem. Experimentální část práce se zaměřuje na mikrostrukturní analýzu vzorků ocelí jakosti S235JR, S355J0 a S690QL a srovnání jejich výsledků na základě provedených laboratorních měření. Pro různé typy ocelí byly zvoleny totožné podmínky k vytvoření zinkového povlaku. Výsledkem práce je srovnání závislosti žárového zinkování na chemickém složení oceli. Přičemž vliv zinkové lázně na kov lze vyloučit zvolením stejných parametrů, včetně doby ponoru složení a teploty lázně.

7.1 Materiály vzorků

Tažené ocelové plechy tloušťky 15 mm o rozměrech 100x75 mm byly zhotoveny na základě požadavků na rozdílné složení oceli. Základní materiál vzorků má výrobcem garantované chemické složení, zejména pak obsah uhlíku, křemíku a fosforu, pro zřetelné a jasné vyhodnocení celého experimentu.

Oceli vybrané pro experiment patří do skupiny konstrukčních ocelí, zejména jakosti S235 a S355, které se řadí mezi nejvíce používané konstrukční materiály pro svařování a montáž ocelových konstrukcí. Obě jakosti patří mezi ocele, které nejsou legovány křemíkem a v praxi se nejčastěji žárově povlakuji. Naopak ocel S690QL, která se řadí mezi slitiny legované křemíkem, má předpoklad pro potvrzení teorie o vlivu křemíku na povlak zinku.

Pro experiment a následné vyhodnocení byly zvoleny jakosti:

- S235JR
- S355J2
- S690QL

Tab. 3: značení oceli S235JR [21].

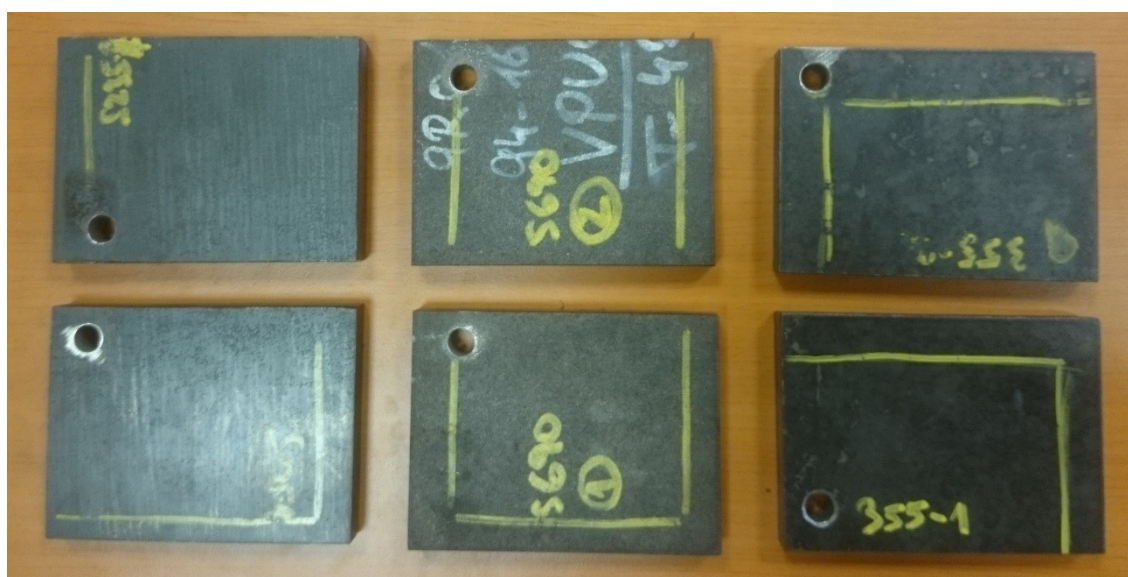
označení W.Nr.	označení DIN	označení EN 10027-1	norma EN (DIN, SEW)	označ. ČSN
1.0038	St 37-2	S275JR	10025	11 375

Tab. 4: značení oceli S355J2 [21].

označení W.Nr.	označení DIN	označení EN 10027-1	norma EN (DIN, SEW)	označ. ČSN
1.0570	St 52-3 N	S355J2G3	10025	11 523

Tab. 5: značení oceli S690QL [21].

označení W.Nr.	označení DIN	označení EN 10027-1	norma EN (DIN, SEW)	označ. ČSN
1.8931	StE 690 V	S690Q	10137-2	-



Obrázek č. 13 Označené vzorky před čištěním.

Vzorek oceli jakosti S235JR

Použití:

Neušlechtilá konstrukční ocel obvyklé jakosti vhodná ke svařování. Součásti konstrukcí a strojů středních tloušťek tavně svařované, namáhané staticky i dynamicky. Součásti vyráběné z plechů, podélně svařovaných dutých profilů a součásti kované pro tepelná energetická zařízení a tlakové nádoby pracující s omezeným přetlakem a teplotou do 300 °C. Vtokové objekty vodních turbín, spirální skříně vodních turbín, vrata plavidlových komor, klapky uzávěrů, svařované kulové uzávěry apod. Spojky a podvozky vagónů [22].

Technologické vlastnosti:

Nejčastěji používaná ocel je vhodná ke svařování všemi používanými metodami svařování. S rostoucí tloušťkou výrobku a rostoucí hodnotou uhlíkového ekvivalentu se zvyšuje riziko výskytu trhlin za studena v oblasti svaru. Je účelné dbát doporučení stanovující podmínky pro svařování dle EN 1011.

Jsou-li dodávané výrobky z oceli S235JR dále tvářeny za tepla, splňují uvedené mechanické vlastnosti pouze po následném normalizačním žíhání. Ocel určená pro tváření za studena musí být označena písmenem C (S235JRC). To se týká i tažení za studena [23].

Tab. 6: Chemické složení oceli S235JR dle atestu v příloze č. 2

C	Si	Mn	P	S	N	Nb	Ti	V	Cu	Cr	Ni	Al
0,14	0,016	0,88	0,016	0,009	0,005	0,001	0,001	0,002	0,02	0,02	0,01	0,042

Tab. 7: Mechanické vlastnosti oceli S235JR dle atestu v příloze č. 2

Tloušťka mm	Mez kluzu ReH MPa	Mez pevnosti Rm MPa	Prodloužení A ₅ min %	KV 20°C J
15	279	424	37	



Obrázek č. 14 Vzorek oceli S235JR.

Vzorek oceli jakosti S355J2

Použití:

Nelegovaná konstrukční jemnozrnná jakostní ocel vhodná ke svařování. Mostní a jiné svařované konstrukce, ohýbané profily, svařované konstrukce z dutých profilů a součásti strojů, automobilů, motocyklů a jízdních kol. Součásti tepelných energetických zařízení a součásti tlakových nádob vyrobených z tyčí [24].

Technologické vlastnosti:

Ocel vhodná ke svařování všemi obvykle používanými metodami svařování. S rostoucí tloušťkou výrobku a rostoucí hodnotou uhlíkového ekvivalentu se zvyšuje riziko výskytu trhlin za studena v oblasti svaru. Je účelné dbát doporučení, stanovující podmínky pro svařování, jak je například uvádí EN 1011. Jsou-li dodané výrobky dále tvářené za tepla, splňují uvedené mechanické hodnoty pouze po následném normalizačním žíhání. Ocel určená pro tváření za studena musí být označena písmenem C (S355JOC). To se týká i tažení za studena [25].

Tab. 8: Chemické složení oceli S355J2 dle atestu v příloze č. 3

C	Si	Mn	P	S	N	Nb	Ti	V	Cu	Cr	Ni	Al
0,14	0,021	1,39	0,011	0,004	0,005	0,044	0,012	0,004	0,01	0,01	0,01	0,042

Tab. 9: Mechanické vlastnosti oceli S355J2 dle atestu v příloze č. 3

Tloušťka mm	Mez kluzu ReH MPa	Mez pevnosti Rm MPa	Prodloužení A ₅ min %	KV -20°C J
15	454	561	25	170



Obrázek č. 15 Vzorek oceli S355J2.

Vzorek oceli jakosti S690QL

Použití:

Ocel konstrukční, legovaná, ušlechtilá, s vyšší mezí kluzu. Ocel se zaručenými minimálními hodnotami nárazové práce do teploty -20 °C. Na polotovary: ploché výrobky, plechy a široká ocel za tepla válcované, dodávané v zušlechtěném nebo vytvrzeném stavu, v tloušťkách od 3 do 150 mm. Vhodná pro vysoce namáhané svařované konstrukce pracující za normálních teplot i nízkých teplot, např.: mosty, vrata plavebních komor, zásobníky, nádrže na vodu, budovy, jeřáby [26].

Technologické vlastnosti:

Svařitelnost oceli je uvedena jako vhodná ke svařování běžně používanými metodami, s rostoucí tloušťkou a úrovní pevnosti výrobku se mohou vyskytovat trhliny za studena. Ploché výrobky do tloušťky 16 mm vhodné pro tváření za studena (ohýbání, ohraňování, obrubování, lemování). Písmeno Q označuje kalení a popouštění během zpracování. Písmeno L znamená zkoušku vrubové houževnatosti při teplotě -40 °C [26].

Tab. 10: Chemické složení oceli S690QL dle atestu v příloze č. 4

C	Si	Mn	P	S	N	Nb	Ti	V	Cu	Cr	Ni	Al
0,142	0,281	1,27	0,013	0,001	0,0023	0,023	0,003	0,001	0,036	0,067	0,031	0,064

Tab. 11: Mechanické vlastnosti oceli S690QL dle atestu v příloze č. 4

Tloušťka mm	Mez kluzu ReH MPa	Mez pevnosti Rm min - max MPa	Prodloužení A ₅ min %	KV -40°C J
15	788	823	17	127



Obrázek č. 16 Vzorek oceli S690QL.

7.2 Výpočet faktorů zinkovatelnosti oceli dle ČSN 1461

Jednoduché vztahy dle vzorce 5.4.1 potvrzují skutečnost, zda lze uvedený materiál žárově zinkovat. Vychází se ze základního chemického složení, ve kterém má na výpočet vliv křemík a fosfor obsažený v oceli. Jednoduchým výpočtem si tak můžeme ověřit zinkovatelnost daného typu oceli již v konstrukčních začátcích projektu.

Chemické složení uvedených prvků ovlivňuje strukturu nově vytvořeného povrchu. Pokud je k zinkování zvolen nevhodný typ oceli, která se vyznačuje vyššími obsahy křemíku a fosforu, dochází k rychlému nárůstu zrn a vzniká tzv. Sandelinova nebo Sabistého struktura. Vznikají tak silné a nepravidelné vrstvy nevzhledného zinkového povlaku, které výrazně snižují jeho životnost. Povrch zinku má také nižší přilnavost a je nerovnoměrný.

Je tedy velice důležité, znát co nejpřesnější chemický rozbor oceli a také určit, zda je ocel vhodná k povlakování žárovým zinkem.

Výpočet použitelnosti žárového zinku pro ocel S235JR

$$S_{ief} = S_i + 2,5 \cdot P = 0,016 + 2,5 \cdot 0,016 = 0,056$$

Výpočet použitelnosti žárového zinku pro ocel pro ocel S355J2

$$S_{ief} = S_i + 2,5 \cdot P = 0,021 + 2,5 \cdot 0,011 = 0,049$$

Výpočet použitelnosti žárového zinku pro ocel S690QL

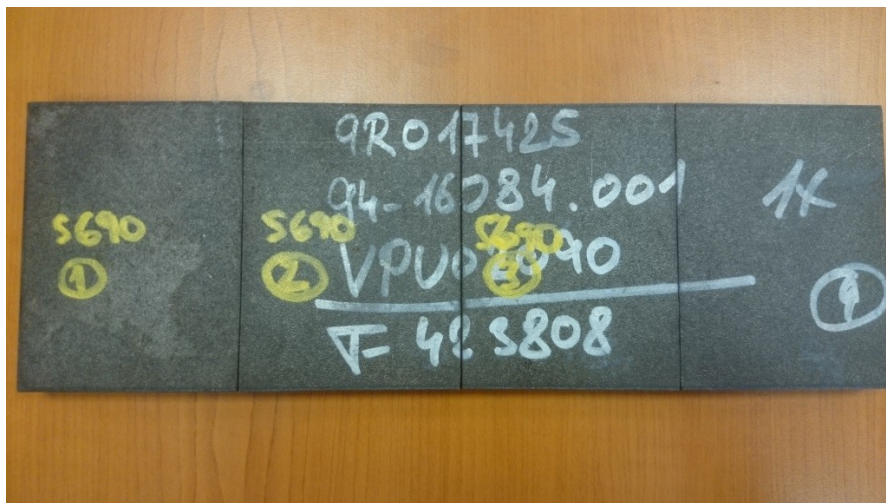
$$S_{ief} = S_i + 2,5 \cdot P = 0,28 + 2,5 \cdot 0,013 = 0,313$$

Tab. 12: tabulka použitelnosti oceli pro zinkovaný povlak

Použitá ocel	Hodnota použitelnosti oceli	Hodnocení
S235JR	0,056	Ocel je vhodná pro žárové zinkování
S355J2	0,049	Ocel je vhodná pro žárové zinkování
S690QL	0,313	Ocel je nevhodná pro žárové zinkování

7.3 Příprava vzorků

Experimentální část začíná vyřezáním vzorků z válcovaných plechů ocelí různých jakostí. A to ze středního formátu tabule na vzorky obdélníkového formátu, velikosti 100x75mm tloušťky 15mm. Dělení oceli proběhlo pomocí laserového řezacího zařízení TRUMPF - Trumatic TCL 3050.



Obrázek č. 17 Nadělený vzorek oceli S690QL.

Hrany a pálené strany vzorků byly po dělení zanechány v neopracovaném stavu, především pro zajištění lepších výsledků mikrostrukturní analýzy, jejímž úkolem bylo zjistit projevy teplem ovlivněné oblasti v okolí hrany vzorků. Vzorky bylo před zasláním do zinkovny nutné omýt od popisků, značících per a jiných nečistot, které by mohly na povlaku oceli zanechat stopy či výrobek znehodnotit.

Blíže nespecifikovaný dodavatel vytvořil na vzorcích povlak žárového zinku. Pro tento úkon nebylo třeba žádných specifických požadavků. Úkolem zinkovny bylo pokrýt povrch oceli antikorozií vrstvou žárového zinku dle všech platných předpisů a norem.

Na vzorcích byly pro jednoznačnost zinkovacích procesů použity identické parametry ve všech ohledech. Všechny vzorky byly zavěšeny na jeden jeřáb, máčeny ve stejných lázních se stejnou dobou ponoru. Oceli prodělaly standardní proces suchého zinkování zahrnující odmaštění, moření, oplach, dále byly máčeny v roztoku tavidla, v sušící peci a následně ponořeny do zinkovací lázně s optimální dobou ponoru. Čas ponoru v lázni byl stanoven na 300 sekund a poté se výrobky odstavily ochlazením na vzduchu, kde zinkové povlaky zrály 48 hodin.



Obrázek č. 18 Pozinkované vzorky oceli 48 hodin po povrchové úpravě.

Povlak na vzorcích byl posledním krokem příprav pro samotné měření v prostorách několika laboratoří VŠB-TU Ostrava, kde byla specializovanými pracovníky Fakulty strojní provedena příprava vzorků pro testování.

7.4 Měření tloušťky povlaku

Pro zjištění tloušťky pozinkované vrstvy bylo využito několik druhů měření a měřicích zařízení.

7.4.1 Měření tloušťkoměrem

Jako první bylo realizováno měření povlaku zinku pomocí tloušťkoměru QUANIX 4200 (viz. příloha č. 1). Přístroj, který měří pomocí magnetické metody, je standardním vybavením každé zinkovny či galvanovny. Tloušťkoměrem bylo definováno několik po sobě jdoucích měření povlaku vzorku, ze kterých byly následně vyhodnoceny naměřené hodnoty do stručného diagramu výsledků. Všechna měření povrchu vzorků byla uskutečněna minimálně 10 mm od pálené hrany. V žádném případě tak nemohlo dojít k ovlivnění testovaných ocelí vlivem vyšších teplot užitých při dělení materiálu.



Obrázek č. 19 Měření tloušťkoměrem QUANIX 4200.

7.4.2 Měření pomocí metody GDOES

Další metodou analýzy zinkového povlaku byla optická emisní spektrometrie s doutnavým výbojem (GDOES). GDOES (Glow Discharge Optical Emmision Spectroscopy) patří mezi metody spektrální, jejichž principem je interakce částic hmoty s elektromagnetickým zářením. Optická emisní spektrometrie je založena na excitaci valenčních elektronů atomů v budícím zdroji a měření intenzity emitovaného záření při jejich deexcitaci [27].

GDOES je jednou z metod, kterými lze získat hloubkový profil materiálu. Během měření je odprášená část povrchu okamžitě použita pro analýzu. Analyzátor se skládá z budícího zdroje, optického systému, elektroniky a výpočetního systému.

Budícím zdrojem přístroje GDOES je tzv. Grimmova lampa, jež se skládá ze dvou rotačně symetrických elektrod - duté anody a katody. Vodivý plochý vzorek se umístí na katodu tak, aby s ní byl vodivě spojen a vnitřní prostor lampy (jiskřiště) se evakuuje (snížení tlaku pod 1 Pa). Poté je pomocí regulačního obvodu do jiskřiště přiváděn argon tak, aby tlak byl konstantní do cca 10^3 Pa. Ve štěrbině mezi vzorkem a anodou se vytvoří velký gradient tlaku v radiálním směru. Vložením vysokého napětí mezi katodu a anodu dojde k zapálení výboje, jež se díky gradientu tlaku omezí na kruhovou plochu na povrchu vzorku, ohraničenou vnitřním průměrem anody. Po vzniku výboje se atomy argonu ionizují, v elektrickém poli jsou urychlovány a dopadají na povrch vzorku, kde vyrazí atomy vzorku, jež jsou excitovány srážkami s ionty argonu a elektrony. Dochází tak k vysílání charakteristického záření - atomového emisního spektra, které vstupuje okénkem do optického spektrometru a je využito k analýze.

V této práci byl použit optický emisní spektrometr s doutnavým výbojem Spectruma Analytik GMBH (model GDA 750) provozovaný na Katedře chemie, Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství, VŠB – Technické univerzity Ostrava. K měření tloušťky zinkového povlaku byla použita metoda profilové analýzy (QDP) za podmínek: 996 V, 15 mA, 2,447 hPa.



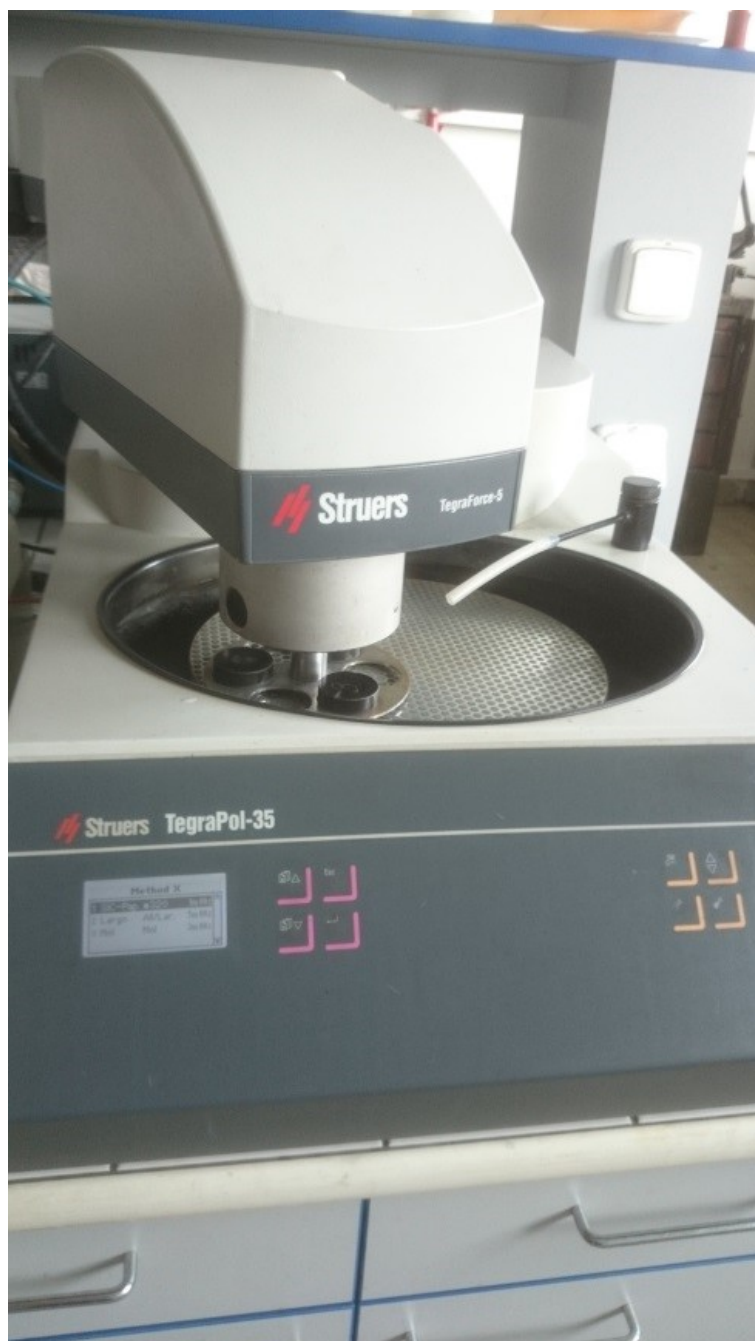
Obrázek č. 20 Vzorkovací prostor GDOES spektrometru.

7.4.3 Měření mikroskopem

Měření povlaků mikroskopickými metodami je náročnější na přípravu vzorků. U každého z testovaných vzorků je pro měření pomocí optické metalografie nutné vytvořit plochu se strukturou připravenou k metalografické analýze.

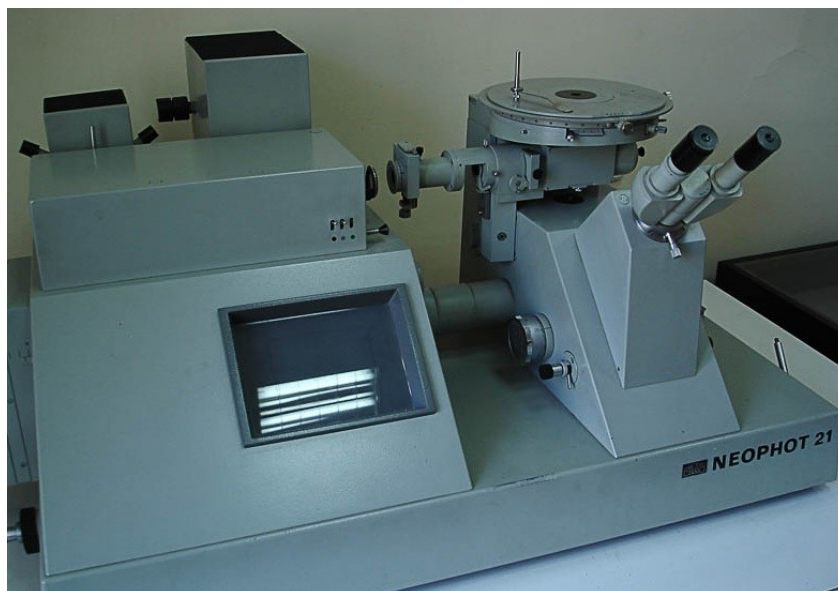
Ze žárově pozinkovaného plechu byl odebrán vzorek k metalografické kontrole, který byl orientován napříč celou tloušťkou použitého plechu. Dělení materiálu bylo provedeno na zařízení Discotom-5 a odebraný vzorek byl následně preparován na zařízení ProntoPress-20 s použitím pryskyřice pro zalévání za tepla MultiFast.

Následovala operace broušení, která si klade za cíl minimalizovat nerovnosti povrchu metalografických výbrusů. Broušení lze realizovat ručně, nebo za pomoci strojů. V případě všech testovaných vzorků bylo využito leštícího zařízení TegraPol-35 (viz. obrázek níže), na kterém jsou vidět usazené výbrusy připravené k leštění. Pomocí několika brusných operací a dobrušovacích programů přístroje, byly metalografické výbrusy připraveny k měření v mikroskopu.



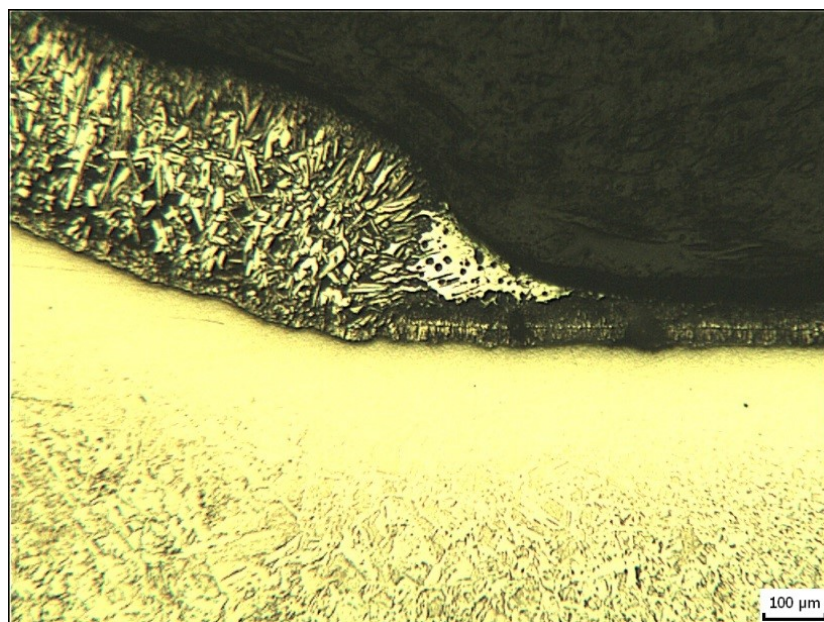
Obrázek č. 21 Brousící a leštící zařízení TegraPol-35.

Při měření zároveň pozinkovaných vzorků byl použit optický mikroskop Neophot 21, který disponuje několika druhy zvětšení (50, 100, 200, 500 a 1000x) a umožňuje tak v největší možné míře vyhodnotit strukturu připravených metalografických výbrusů.



Obrázek č. 22 Optický mikroskop Neophot 21.

Analyzované výbrusy bylo možné přímo z mikroskopu uložit do vhodného digitálního formátu a dané vzorky se podařilo zdokumentovat jak v neleptaném, tak v leptaném stavu. Pro leptání bylo využito plošného leptání, čímž dochází k rozlišení zrn a struktury vzorku. Paprsky dopadající na takový povrch mají odlišné intenzity a mění se tak odstín vykreslených zrn.

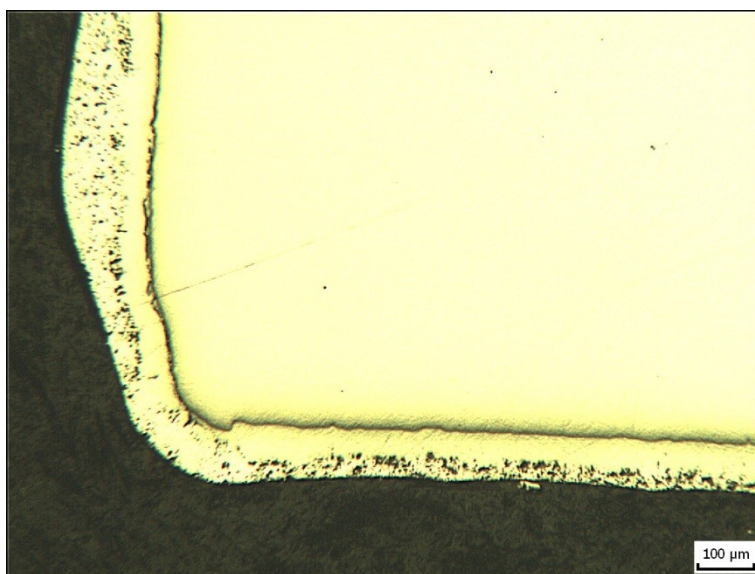


Obrázek č. 23 Naleptaný vzorek oceli S690QL.

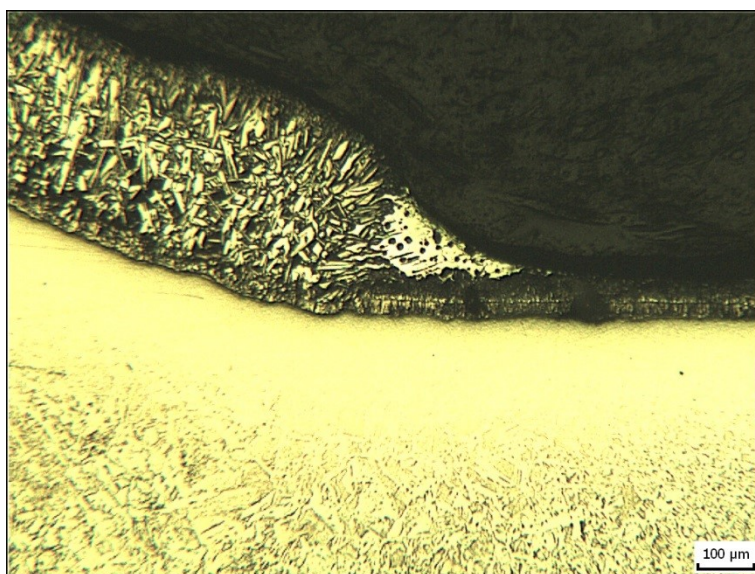
7.5 Porovnání tepelného ovlivnění zinkového povlaku

Testováním hran připravených vzorků lze potvrdit teoretický poznatek o změně struktury oceli v oblasti řezu a kolem řezné plochy, ze kterého vychází i norma ČSN EN ISO 14713-2. Tepelným ovlivněním hrany výrobku by mělo dojít k obtížnějšímu dosažení minimální tloušťky povlaku žárového zinku a lze tím také snížit přilnavost povlaku nanášeného po těchto operacích.

Z důvodu dosažení jasných a prokazatelných výsledků byla k ověření tepelného ovlivnění zvolena metoda měření pomocí optického mikroskopu.



Obrázek č. 24 Pálená hrana oceli S235JR pod mikroskopem.



Obrázek č. 25 Tepelné ovlivnění povlaku vlivem svařování.

8 Vyhodnocení výsledků měření

Výsledky měření jsou rozděleny do dvou částí. První část hodnotí měření tloušťky zinkového povlaku na plochách vzorků, v druhé části textu jsou obsaženy metalografické snímky pálených hran a hodnoceny jejich rozdílné vlastnosti a struktura vytvořených zinkových povlaků.

8.1 Výsledky měření tloušťky povlaku žárového zinku

V následujících podkapitolách jsou uvedeny výsledky měření tloušťky pozinkované vrstvy pomocí standardního tloušťkoměru, metodou GDOES a pomocí metalografické analýzy.

8.1.1 Výsledky měření tloušťkoměrem

Měření tloušťkoměrem prokázalo na první pohled zřetelné rozdíly jak v tloušťce vrstev zinkových povlaků, tak i v rozptylu naměřených hodnot. Dle grafu uvedeného níže (obr. 26) můžeme uvést, že oceli S235JR a S355J2 mají stejnoměrnější vrstvy zinkového povlaku vzhledem k měřeným plochám vzorků. V oceli S690QL dochází k většímu a výraznějšímu nerovnoměrnostem tloušťky povlaku.

Měření zinkových tlouštěk bylo provedeno na náhodně zvolených bodech ploché části vzorků, nejméně však 10 mm od hran. Z každé jakosti oceli byly vytvořeny dva vzorky pro lepší vyhodnocení. Celkem tedy 18 měření pro každou jakost oceli.

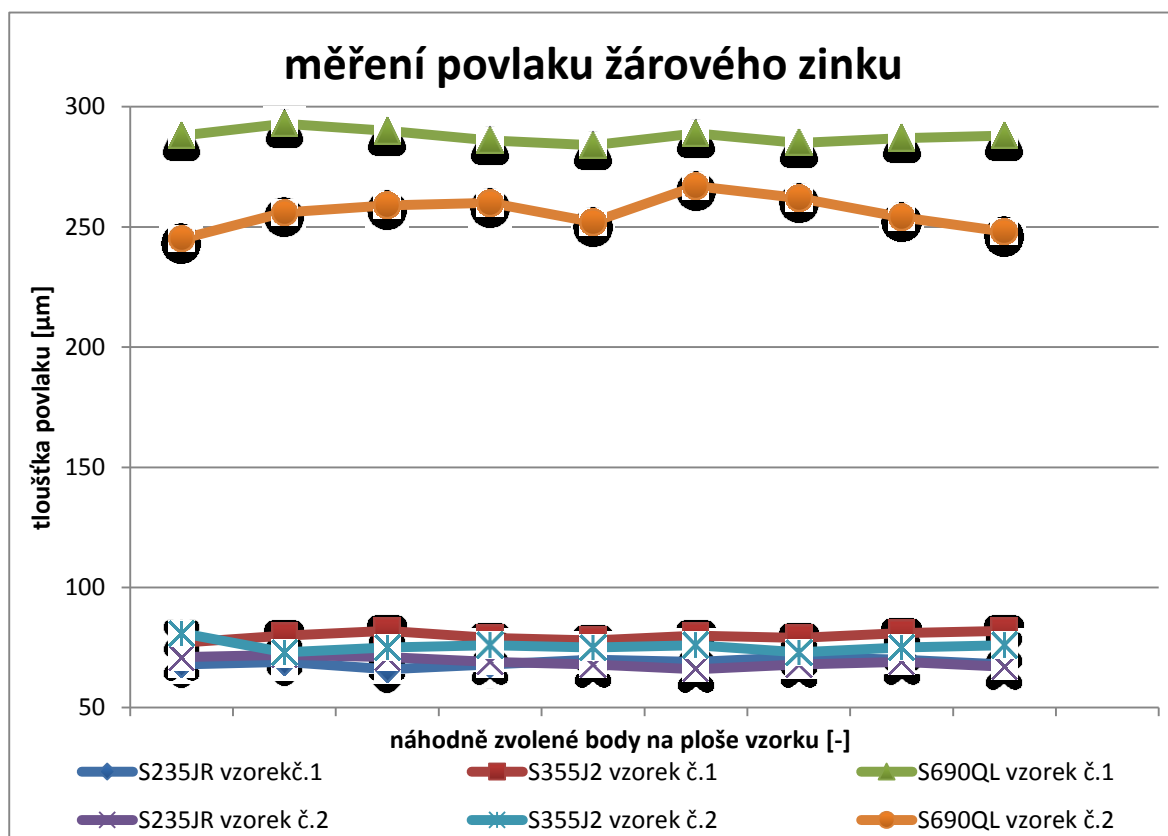
Měření pro ocel S235JR prokázalo u testovaných vzorků rozptyl 66 – 72 μm . Průměrná tloušťka povlaku na oceli měřené tloušťkoměrem byla 69 μm .

Při vyhodnocení měření jakosti S355J2 se hodnoty nacházejí v rozsahu hodnot 73 – 82 μm s průměrným povlakem 78 μm . Střední hodnota tloušťky zinkové vrstvy je v porovnání s ocelí S235JR o 9 μm větší. Malý nárůst zinkového povlaku lze přisoudit vyšším hodnotám procentuálního obsahu křemíku v oceli S355J2.

Výsledky porovnání ocelí křemíkem neuklidněných ocelí S235 a S355 jsou ovšem poměrně zanedbatelné v porovnání s výsledky měření oceli S690QL. Vzorkům odebraným z této jakosti byly naměřeny hodnoty tloušťky povlaku v rozmezí od 245 μm po hodnotu 293 μm . Celé měření vzorků oceli S690QL vykazuje průměrné hodnoty 272 μm . Z těchto výsledků je patrný nárůst zinkové vrstvy o 203 μm proti oceli S235JR a 194 μm proti velikosti zinkového povlaku oceli S355J2. Při porovnání obsahu křemíkových příměsí v oceli S355J2 (0,021 % Si) a S690QL (0,28 % Si) je rozhodně nutné vnímat desetiny

rozdíl obsahu křemíku, jako příčinu vzniku tak obrovských povlaků žárového zinku. Dalším faktorem ovlivňujícím tloušťku povlaku je doba expozice oceli v tavidle a především pak v zinkové lázni. V případě testovaných vzorků ovšem lze tento teoretický námět problematiky vyloučit z důvodu totožných vstupních i výstupních podmínek všech užitých vzorků.

Na obrázku č. 26 jsou k nahlédnutí shrnuta všechna dostupná měření zajištěná tloušťkoměrem.

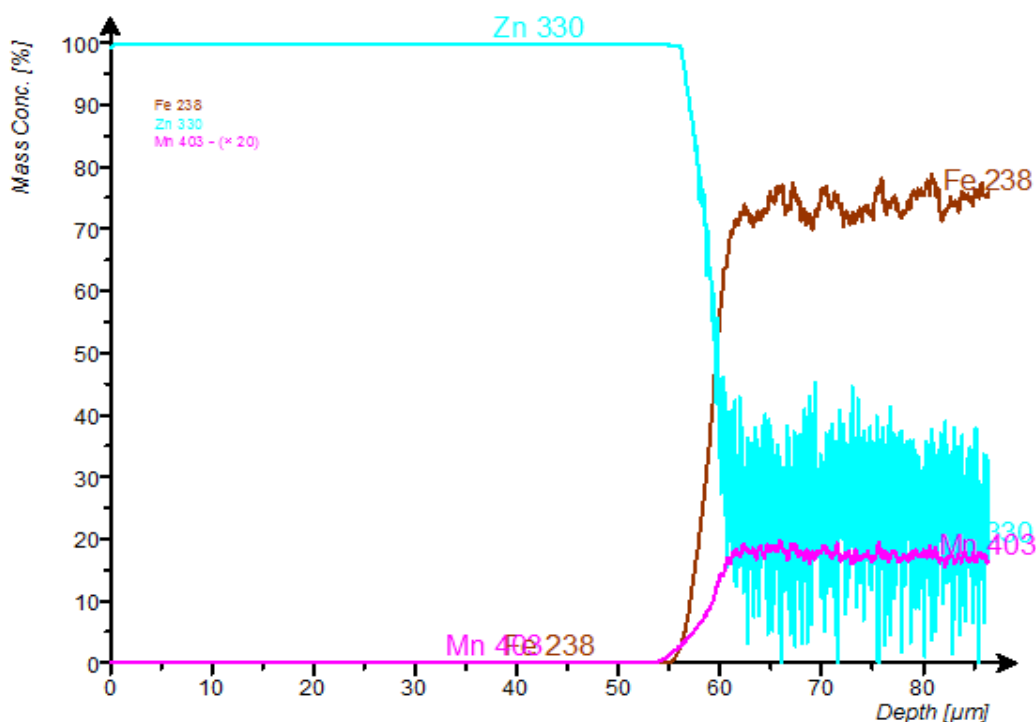


Obrázek č. 26 Diagram měření povlaku zinku pomocí tloušťkoměru.

8.1.2 Výsledky měření metodou GDOES

Na následujících obrázcích (obr. 27 – 29) jsou uvedeny záznamy profilové (QDP) analýzy vzorků. Jedná se o závislost hmotností koncentrace na hloubce odprášení. V povrchové vrstvě materiálu se vyskytuje téměř 100 % zinek (Zn). Se vzrůstající hloubkou (nad 40 μm) se začíná projevovat základní materiál, který je složen převážně z Fe, Mn. V následujících obrázcích je kromě zinku a železa uveden ještě mangan (Mn), jehož měřítko bylo kvůli přehlednosti změněno (20x). Ostatní prvky nejsou vzhledem k jejich nízké koncentraci uvedeny.

Z obrázku 27, kde je uveden záznam QDP analýzy oceli S235JR, plyne, že vrstva čistého zinkového povlaku dosahuje hloubky cca 54 μm . V hloubce cca 58 μm je obsah zinku 50% a v hloubce 62 μm se již zinek prakticky nevyskytuje (zdánlivý výskyt na obrázku je dán šumem detektoru).



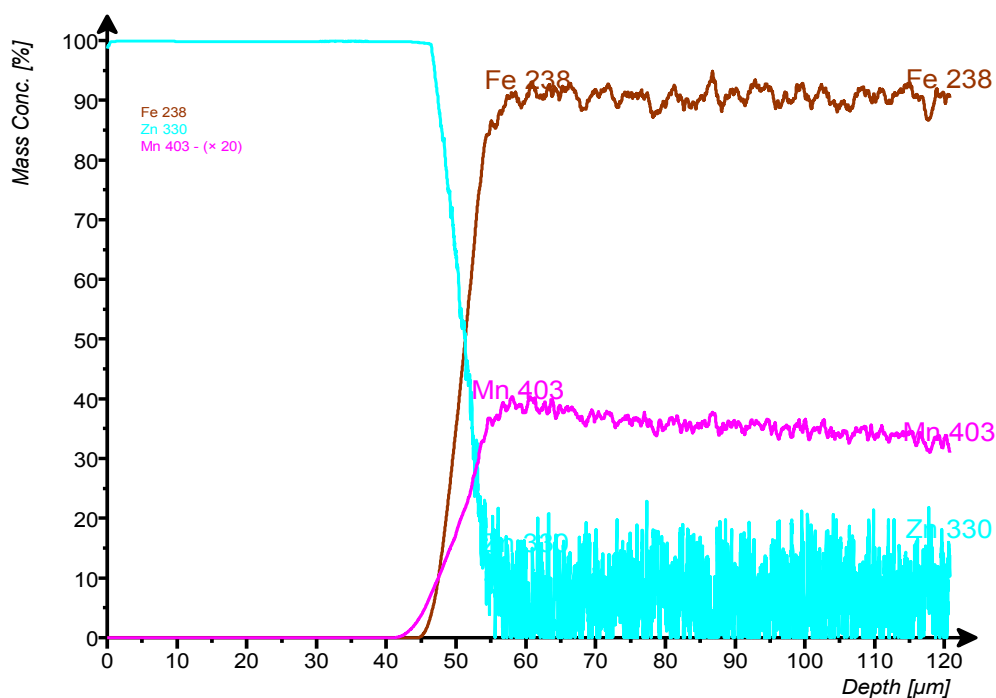
Obrázek č. 27 Profilová analýza oceli S235JR.

Na obr. 28 se záznamem QDP analýzy oceli S355J2, lze pozorovat vrstvu povlaku zinku dosahující do hloubky maximálně 47 μm . Při hloubce 52 μm je obsah Zn 50% a v hloubce 56 μm již zinek nelze změřit.

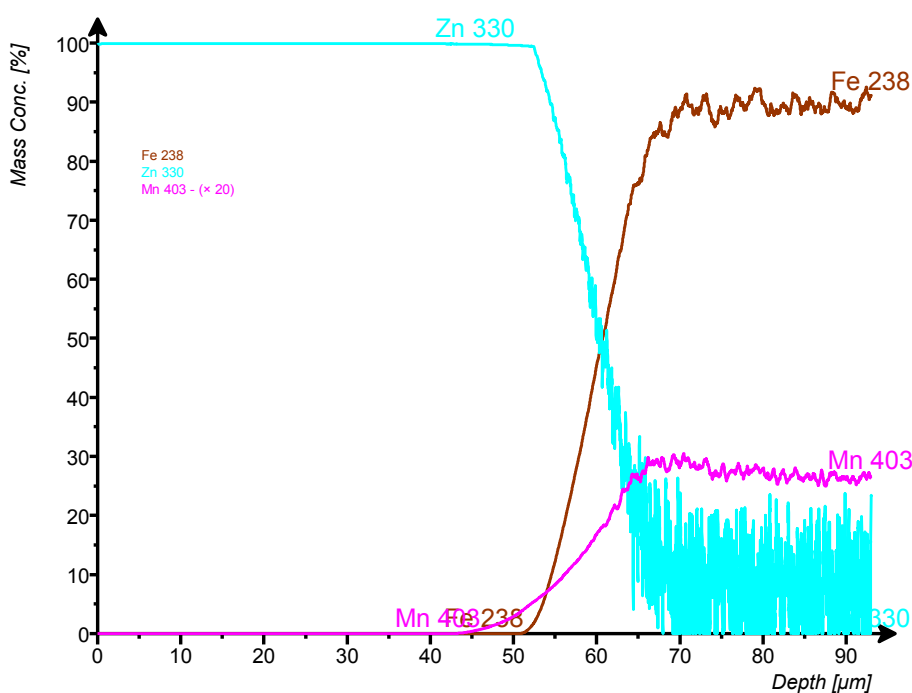
QDP analýza povrchu oceli S690QL nemohla být provedena, protože tloušťka zinkového povlaku byla příliš velká a při analýze již došlo ke zkratu z důvodu redepozice

materiálu na okraji kráteru. Proto bylo z povrchu odbroušeno 0,2 mm čistého zinkového povlaku a analýza byla zopakována.

Její záznam je vidět na obr. 29, ze kterého vyplývá, že vrstva povlaku čistého zinku dosahuje hloubky maximálně 52 μm (252 μm celkem). Při hloubce 60 μm (260 μm) je obsah zinku 50% a v hloubce 68 μm (268 μm) je již zinkový povlak neměřitelný.



Obrázek č. 28 Profilová analýza oceli S355J2.



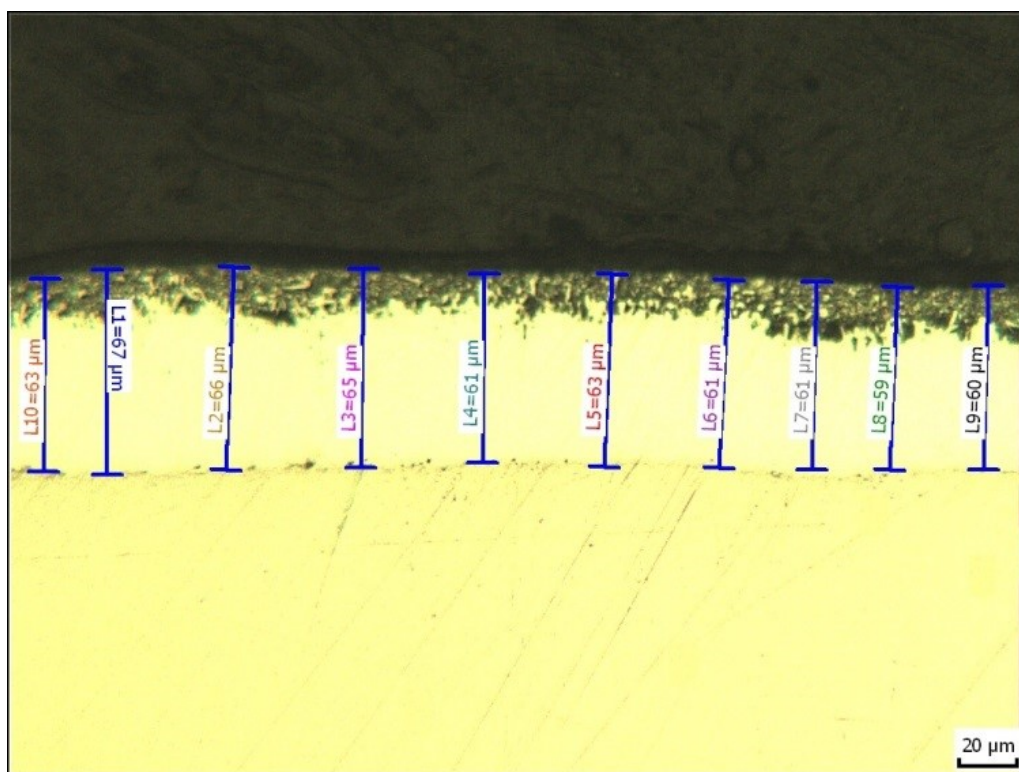
Obrázek č. 29 Profilová analýza oceli S690QL.

8.1.3 Výsledky metalografického měření

Metalografické měření vzorků je jednou z nejpřesnějších a nejprokazatelnějších metod měření. Lze s její pomocí stanovit tloušťku povlaku s velkou přesností a také vyhodnotit jednotlivé vrstvy a fáze struktury.

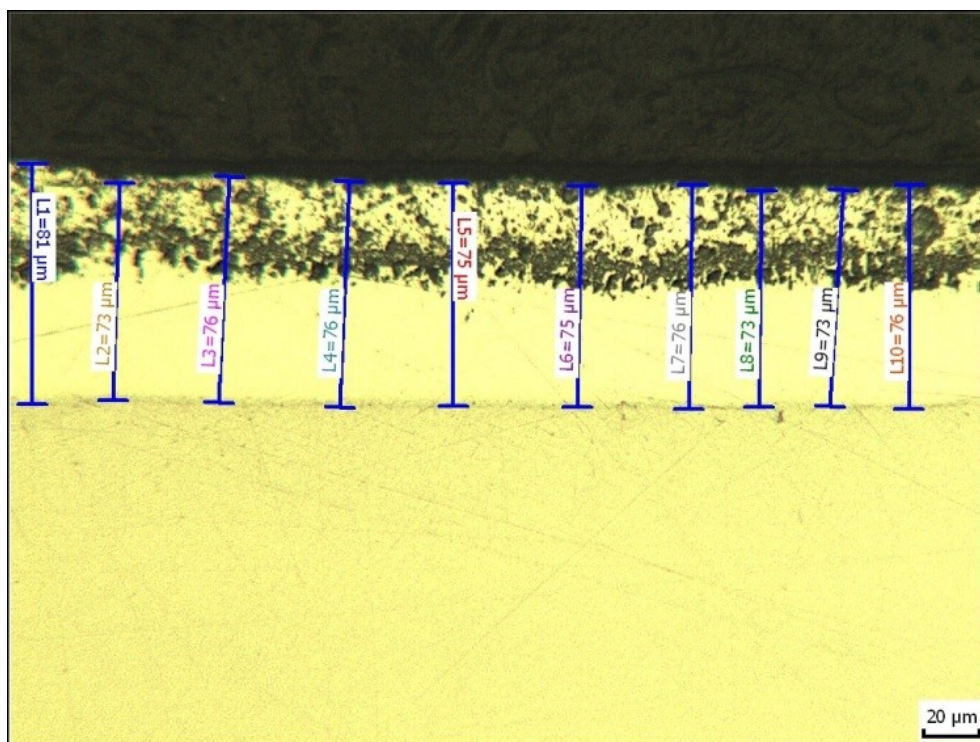
Na první pohled rozdílné struktury povlaku žárového zinku ověřily předchozí měření a stejně tak i teoretický předpoklad nárůstu zinkových vrstev u křemíkem uklidněné oceli. U takových struktur oceli dochází v procesu žárového zinkování k několikanásobnému nárůstu zinkovaných vrstev, což je zřejmé z fotografií metalografických výbrusů.

Tak jako předchozí měření, i metoda využívající optického mikroskopu poukazuje na minimální rozdíly zinkových vrstev u oceli S235 a S355. Ocel S690 se jako v přechozích případech měření prezentuje vysokým povlakem žárového zinku. Ze snímků je patrný nárůst vrstev a znatelná změna ve struktuře povlaku.



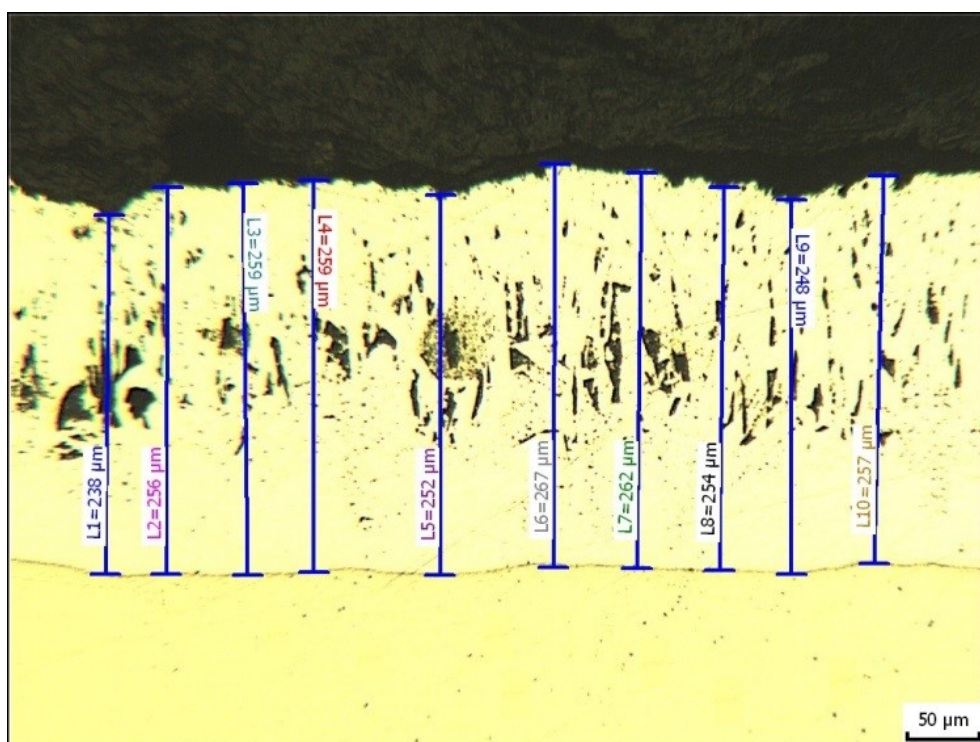
Obrázek č. 30 Výbrus oceli S235JR s měřením vrstev zinku.

Měření metalografického výbrusu oceli S235JR bylo prokázáno devíti úseky, které v případě nejběžnější konstrukční oceli vymezili rozsah hodnot na 59 – 67 μm. Průměrně tedy povlak oceli dosahoval tloušťky 63 μm, což je potvrzeno i dalšími metodami měření.



Obrázek č. 31 Výbrus oceli S355J2 s měřením vrstev zinku.

Z výsledku metalografického výbrusu oceli S355J2 je patrná šířka vrstvy od 73 – do 81 μm . Průměrem naměřených tloušťek žárového zinku se stala hodnota 76 μm . Hodnota je srovnatelná s měřením pomocí tloušťkoměru, ovšem je odlišná od hodnoty spektrometru. Na obrázku č. 31 je vidět nárůst fáze η v porovnání s ocelí S235JR.



Obrázek č. 32 Výbrus oceli S690QL s měřením vrstev zinku.

Výsledky naměřených hodnot tloušťky oceli S690QL se pohybují od 238 do 267 μm . Průměr všech metalografických měření oceli S690QL je 255 μm . Můžeme hovořit o nárůstu povlaků zinku. Na vzorku je také možné vidět velice nerovnoměrná vrstva fáze ζ , tvořící konzistentní vrstvu krystalů.

Tab. 13: Výsledky měření zinkového povlaku

Metoda měření	Jakost oceli	Označení vzorku	Tloušťka povlaku [μm]								
			měření 1	měření 2	měření 3	měření 4	měření 5	měření 6	měření 7	měření 8	měření 9
Měření tloušťkoměrem	S235JR	Vzorek 1	68	69	66	68	70	69	71	70	68
		Vzorek 2	71	72	71	69	68	66	68	69	67
	S355J2	Vzorek 1	77	80	82	79	78	80	79	81	82
		Vzorek 2	81	73	75	76	75	76	73	75	76
	S690QL	Vzorek 1	245	256	259	260	252	267	262	254	248
		Vzorek 2	288	293	290	286	284	289	285	287	288
Měření spektrometrem	S235JR	Vzorek 1	62								
	S355J2	Vzorek 1	56								
	S690QL	Vzorek 1	268								
Měření mikroskopem	S235JR	Vzorek 1	63	67	66	65	61	63	61	61	59
	S355J2	Vzorek 1	81	73	76	76	75	75	76	73	76
	S690QL	Vzorek 1	238	256	259	252	267	262	254	248	257
Výsledky měření:											
Měření tloušťkoměrem			Ocel S235JR		rozsah hodnot	66 - 72 μm		průměr	69 μm		
			Ocel S355J2		rozsah hodnot	73 - 82 μm		průměr	78 μm		
			Ocel S690QL		rozsah hodnot	245 - 293 μm		průměr	272 μm		
Měření mikroskopem			Ocel S235JR		rozsah hodnot	59 - 67 μm		průměr	63 μm		
			Ocel S355J2		rozsah hodnot	73 - 81 μm		průměr	76 μm		
			Ocel S690QL		rozsah hodnot	238 - 267 μm		průměr	255 μm		

8.2 Výsledky a vyhodnocení teplem ovlivněné oceli

Testování tepelného ovlivnění oceli a následky, které vnesené teplo do oceli přináší, byly zhodnoceny na základě fotografií metalografických výbrusů. Příprava vzorků a celý průběh měření tepelného ovlivnění hran zkoumaných vzorků, se nijak nelišil od předchozích měření, soustředěných na plochy testovaných vzorků.

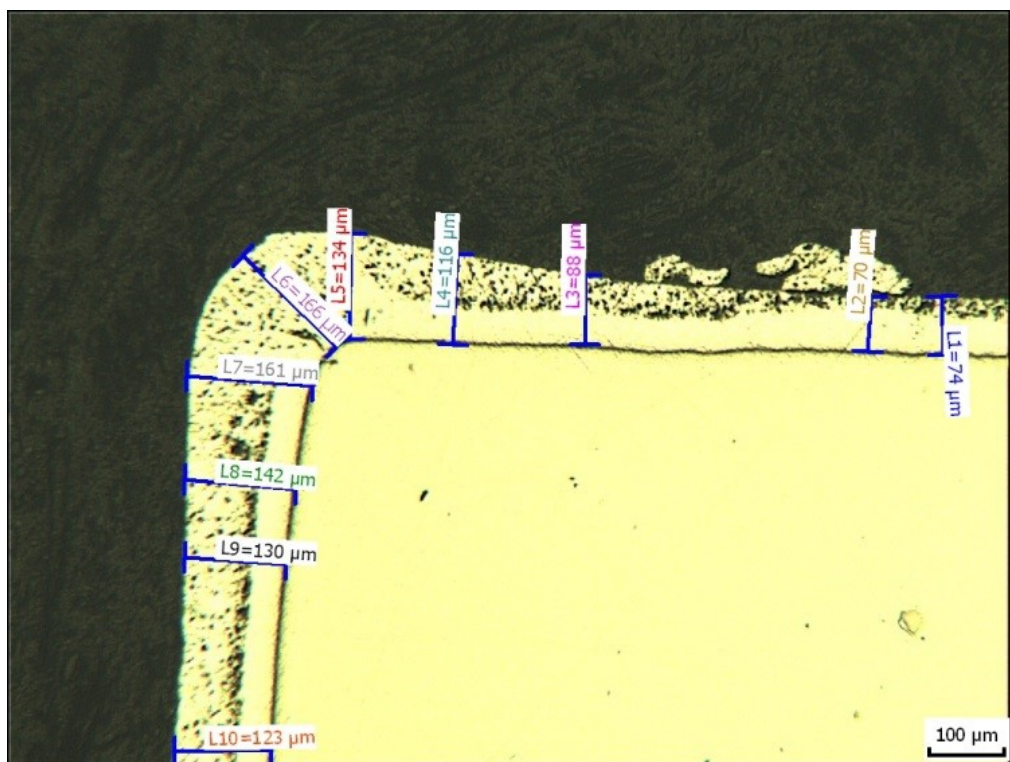
Vlivem pálení oceli pomocí laserového řezacího zařízení TRUMPF - Trumatic TCL 3050 došlo k tepelnému ovlivnění hran vzorků, které by měly být při správném technologickém postupu zinkování oceli broušeny. K tomuto postupu nedošlo pro ověření vlivu vneseného tepla na přilnavost zinkového povlaku.

Z níže uvedených fotografií je patrná změna struktury zinkových vrstev. Směrem k hranám vzorků je ovlivnění povlaku ještě patrnější. Právě na hranách oceli vznikají dva různé problémy obnášející výrazný nárůst zinkových vrstev a v druhém případě se jedná o absolutně nepřilnavý povrch oceli, který je vidět především u vzorků jakosti S235JR a 690QL. V obou případech se jedná o nevyhovující povrch, který není možné na produktu zanechat bez výrazných oprav. Povrch oceli S690QL, u které bylo na plochých částech vzorku naměřeno více než 260 μm , obsahuje na hraně výrobku jen 27 μm povlaku.

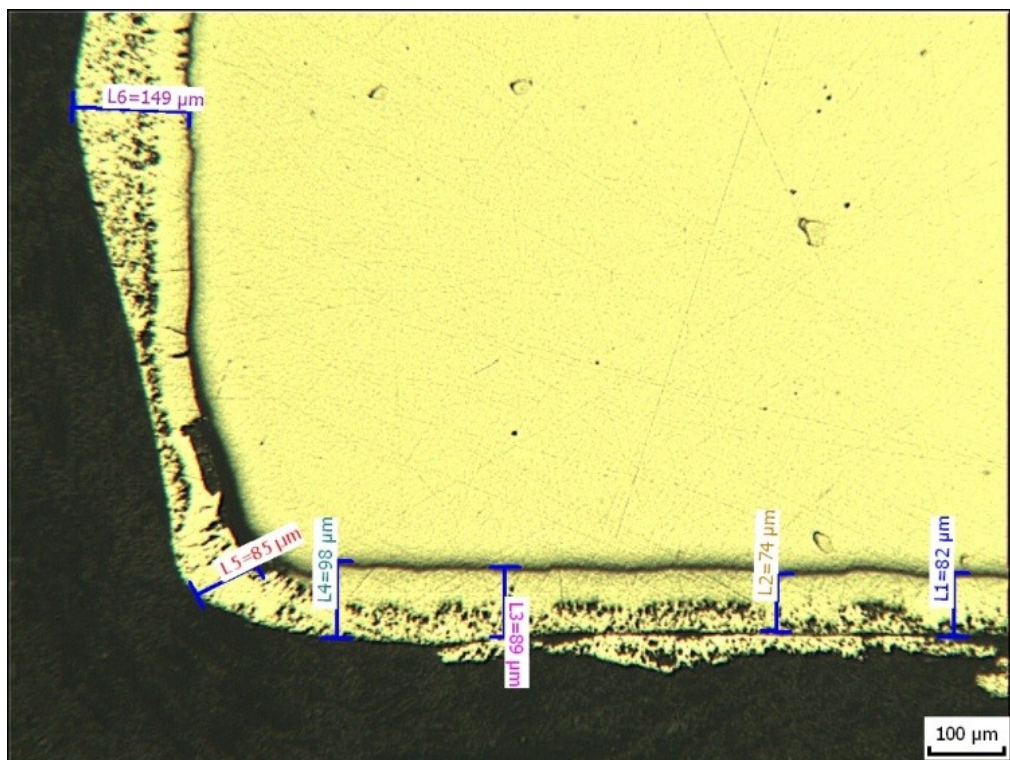
Obrázky č. 33 a 34 dokumentují metalografickou analýzu oceli S235JR, u které lze pozorovat vadný povlak. Na obrázku č. 33 je povlak oceli výrazně vyšší tloušťky, než v neovlivněném materiálu. Obrázek č. 34 můžeme vyhodnotit, jako vadu v primární fázi vrstvy, způsobenou špatnou přilnavostí oceli.

V případě obrázků č. 35 a č. 36 vyobrazuje ocel S355J2, která na vrchním z uvedených obrázků ukazuje horní hranu vzorku, na které je také výrazněji ulpělý zinek, jako v případě oceli S235JR. U spodního obrázku č. 36 je struktura povlaku v pořádku, ale opět jsou viditelné větší tloušťky zinkového povlaku.

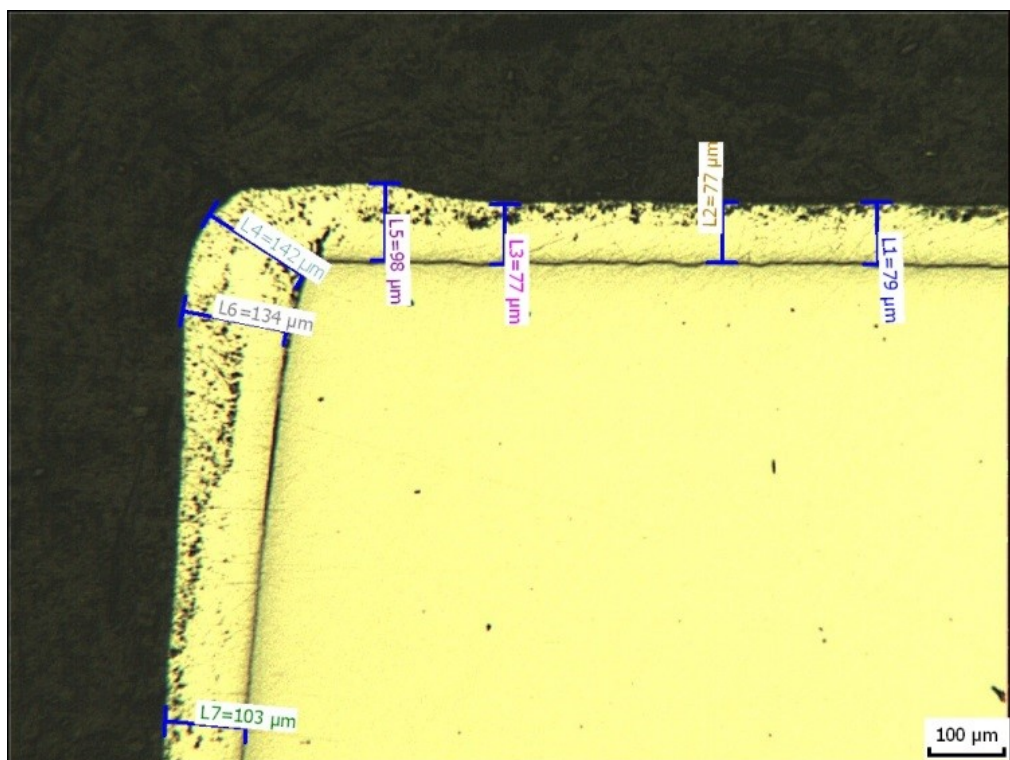
Povrch oceli S690QL, u které bylo na plochých částech vzorku naměřeno více než 260 μm , obsahuje na hraně výrobku jen 27 μm povlaku. viz obrázek č. 38. To je velice nedostačující výsledek ovlivňující celý vzorek, který může být právě na zmíněné hraně přednostně napaden korozí.



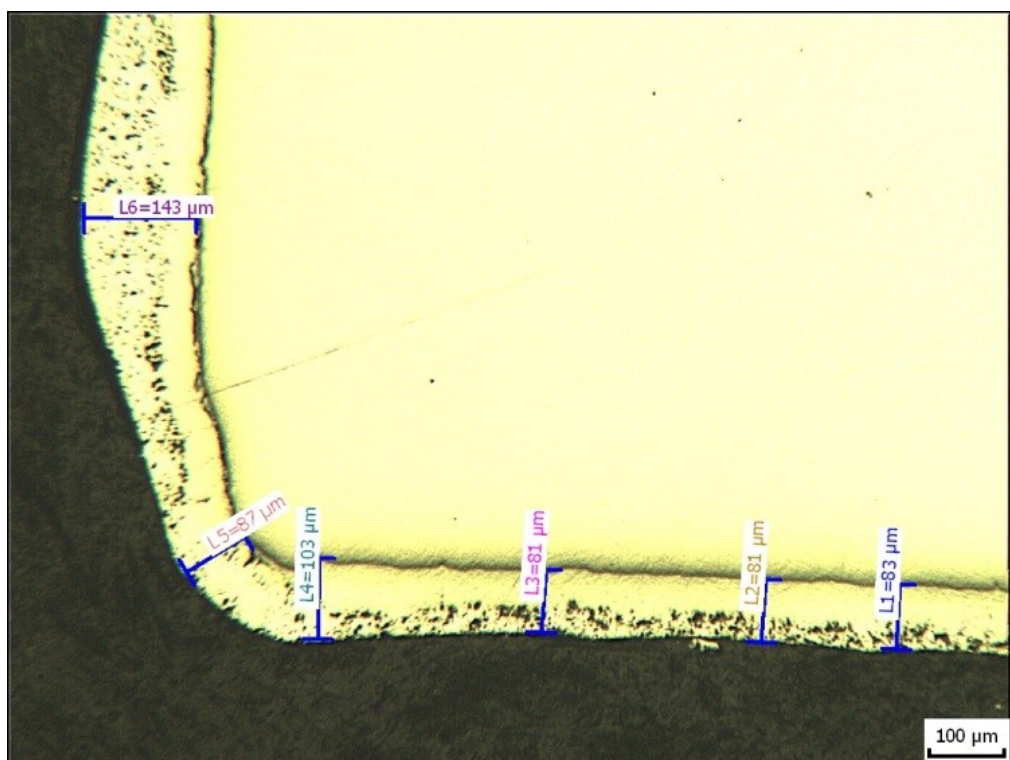
Obrázek č. 33 Horní pálená hrana oceli S235JR.



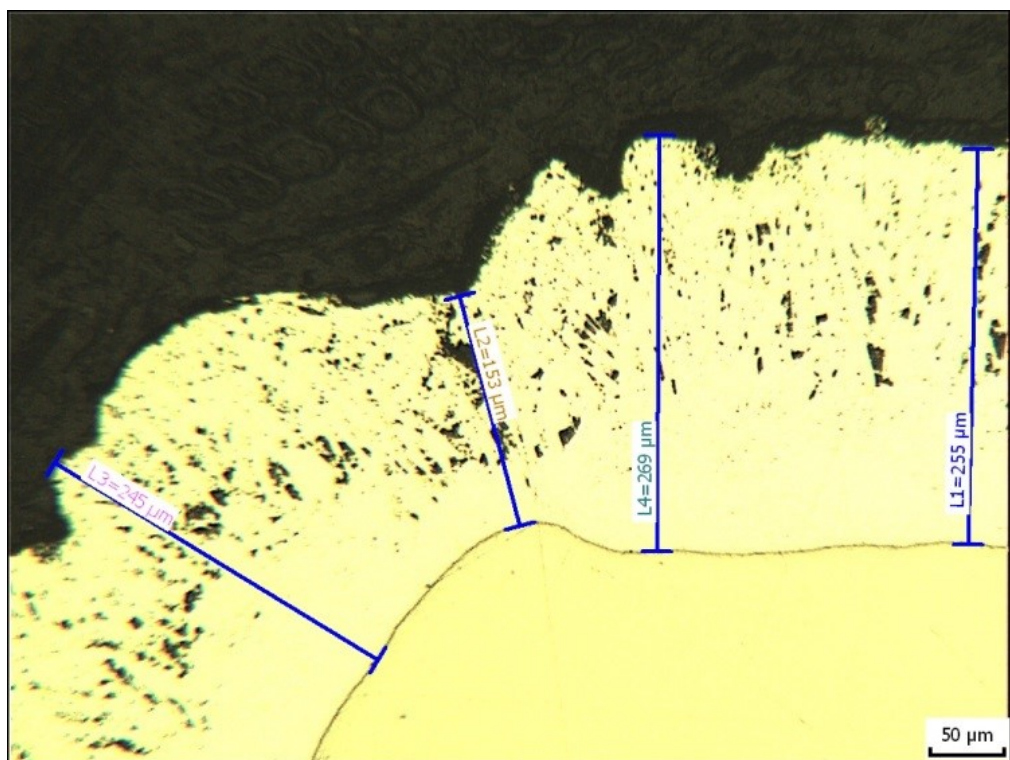
Obrázek č. 34 Spodní pálená hrana oceli S235JR.



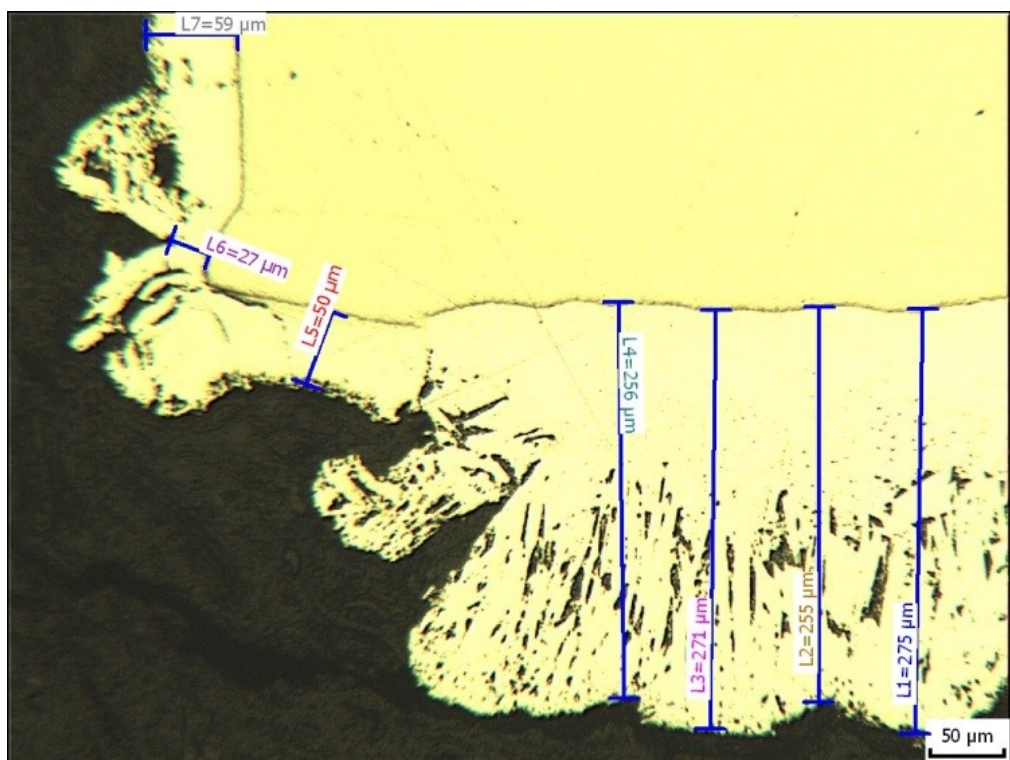
Obrázek č. 35 Horní pálená hrana oceli S355J2.



Obrázek č. 36 Spodní pálená hrana oceli S355J2.



Obrázek č. 37 Horní pálená hrana oceli S690QL.



Obrázek č. 38 Spodní pálená hrana oceli S690QL.

9 Závěr

Žárové zinkování ponorem plní v současné době úlohu nejvýznamnější operace povrchové úpravy kovu nanášeného především na ocelové konstrukce a drobné zboží. Během minulých desetiletí se zinkování vypracovalo na metodu převyšující jiné ochranné prostředky a technologie, zejména pro rychlou tvorbu povlaku, odolnost proti opotřebení a ochranu všech namáčených ploch výrobku. Při dodržení správných postupů je technologie žárového zinkování ponorem velice účinná, efektivní a především ekonomicky výhodná.

Experimentální část práce se zaměřila na ověření teoretických poznatků o žárovém zinkování oceli ponorem a vyhodnocuje mikrostruktury zinkových povlaků. Za pomoci externí zinkovny užívající technologie suchého zinkování oceli, byl na povrchu vzorků vytvořen povlak žárového zinku, tvořený stejnými parametry chemické předúpravy povrchu, zinkové lázně i časem ponoru. V první fázi experimentu byly zvoleny křemíkem neuklidněné konstrukční oceli S235JR a S355J2. Pro jejich porovnání byla zvolena křemíkem uklidněná ocel S690QL.

Výsledky třech na sobě nezávislých měření tloušťky povlaků udávají jen minimální rozdíly mezi ocelí S235JR a S355J2. Ocel S690QL, lze vyhodnotit jako nevyhovující typ oceli pro žárové zinkování ponorem. Potvrzuje to experimentální část měření, pro kterou byly zvoleny metody měření tloušťkoměrem, pomocí spektrometru a optického mikroskopu.

Každá z uvedených metod prokázala abnormální nárůst zinkových vrstev právě u oceli S690QL, která má dle materiálových atestů výrazně vyšší obsah křemíku (0,28 %), proti základním konstrukčním materiálům S235 JR (0,016 %) a S355 (0,021 %). Lze tedy s jistotou potvrdit vliv Sandelinových a Sebistyho ocelí na povlak žárového zinku. Vzniká tak rozvolněná struktura, která umožňuje zinku z lázně v roztavené podobě pronikat mezi krystaly. Křemík v oceli zapříčiňuje těsné uspořádání krystalů fáze δ , které tvoří tenký povlak. Tato slabá vrstva ovšem není schopna zabránit difúzi atomů železa směrem k podkladu. Tím vznikají podlouhlé jednoklonné krystaly fáze ζ nepravidelného uspořádání. Tato skutečnost zapříčiní vznik velice dominantní vrstvy zinkového povlaku, který je křehký a méně odolný proti mechanickému poškození.

Křemíkem neuklidněné oceli S235JR a S355J2 prokázaly vyhovující tloušťky a struktury zinkového povlaku. Při porovnání metalografických výbrusů obou vzorků je vidět menší rozdíl v tloušťce povlaku oceli S355J2 (viz tabulka č. 13) a lze také na první pohled rozeznat výraznější fázi η zapříčiněnou mírným rozdílem obsahu křemíku.

Společně s experimentem zinkových povlaků proběhlo také vyhodnocení vlivu tepelného ovlivnění oceli na řezané hraně. Z metalografických výbrusů jsou výsledky velice zřejmé a lze konstatovat, že bez mechanické předúpravy pálených povrchů nelze na vzorcích vytvořit souvislou vrstvu povlaku žárového zinku, která by odpovídala požadavkům normy EN ISO 1461.

Studiem žárového zinkování ponorem se zabývalo a v budoucnu bude zabývat mnoho specialistů, ale i jednotlivé zinkovny. Přispívá tomu částečně nepředvídatelný proces žárového zinkování oceli, který je však v současné době nejvíce používanou povrchovou úpravou. Je tedy velice perspektivní technologií zaručující dlouhodobou životnost různých druhů materiálu a hraje velice významnou roli v boji proti korozi.

10 Seznam použitých obrázků

Číslo	Popis	Strana	Zdroj
Obr. 1	L. Galvani a A. Volta	6	[1]
Obr. 2	Struktura atomu	7	[4]
Obr. 3	Kostka zinku, krystalický fragment a sublimující struktura zinku	8	[6]
Obr. 4	Ozubení poškozeno vlivem koroze	9	[9]
Obr. 5	Schéma kontinuální linky žárového zinkování	19	[15]
Obr. 6	Proces mokrého zinkování oceli	20	[15]
Obr. 7	Proces suchého zinkování oceli	21	[15]
Obr. 8	Schematické vyjádření chemické předúpravy povrchu	23	[15]
Obr. 9	Struktura povlaků žárového zinku	24	[17]
Obr. 10	Sandelinův diagram	27	[15]
Obr. 11	Vana pro žárové pozinkování oceli	31	[20]
Obr. 12	Skladování hotových výrobků	35	[-]
Obr. 13	Označené vzorky před čištěním	37	[-]
Obr. 14	Vzorek oceli S235JR	38	[-]
Obr. 15	Vzorek oceli S355J2	39	[-]
Obr. 16	Vzorek oceli S690QL	40	[-]
Obr. 17	Nadělený vzorek oceli S690QL	42	[-]
Obr. 18	Pozinkované vzorky oceli 48 hodin po povrchové úpravě	43	[-]
Obr. 19	Měření tloušťkoměrem QUANIX 4200	43	[-]
Obr. 20	Vzorkovací prostor GDOES spektrometru	45	[-]
Obr. 21	Brousící a leštící zařízení TegraPol-35	46	[-]
Obr. 22	Optický mikroskop Neophot 21	46	[-]
Obr. 23	Naleptaný vzorek oceli S690QL	47	[-]

Obr. 24	Pálená hrana oceli S235JR pod mikroskopem	48	[-]
Obr. 25	Tepelné ovlivnění povlaku vlivem svařování	48	[-]
Obr. 26	Diagram měření povlaku zinku pomocí tloušťkoměru	50	[-]
Obr. 27	Profilová analýza oceli S235JR	51	[-]
Obr. 28	Profilová analýza oceli S355J2	52	[-]
Obr. 29	Profilová analýza oceli S690QL	52	[-]
Obr. 30	Výbrus oceli S235JR s měřením vrstev zinku	53	[-]
Obr. 31	Výbrus oceli S355J2 s měřením vrstev zinku	5	[-]
Obr. 32	Výbrus oceli S690QL s měřením vrstev zinku	54	[-]
Obr. 33	Horní pálená hrana oceli S235JR	57	[-]
Obr. 34	Spodní pálená hrana oceli S235JR	57	[-]
Obr. 35	Horní pálená hrana oceli S355J2	58	[-]
Obr. 36	Spodní pálená hrana oceli S355J2	58	[-]
Obr. 37	Horní pálená hrana oceli S690QL	59	[-]
Obr. 38	Spodní pálená hrana oceli S690QL	59	[-]

11 Seznam použitých tabulek

Číslo	Popis	Strana	Zdroj
Tab. 1	Přehled vlastností zinku	8	[5]
Tab. 2	Přehled vlastností žárového zinku	25	[11]
Tab. 3	Značení oceli S235JR	37	[21]
Tab. 4	Značení oceli S355J2	37	[21]
Tab. 5	Značení oceli S690QL	37	[21]
Tab. 6	Chemické složení oceli S235JR	38	
Tab. 7	Mechanické vlastnosti oceli S235JR	38	
Tab. 8	Chemické složení oceli S355J2	39	
Tab. 9	Mechanické vlastnosti oceli S355J2	39	
Tab. 10	Chemické složení oceli S690QL	40	
Tab. 11	Mechanické vlastnosti oceli S690QL	40	
Tab. 12	Tabulka použitelnosti oceli pro zinkovaný povlak	41	
Tab. 13	Výsledky měření zinkového povlaku	55	

12 Použitá literatura

- [1] History of Hot Dip Galvanized Steel. *Shanghai Metal Corporation* [online]. 2.5.2016 [cit. 2013-05-02]. Dostupné z:
<http://www.shanghaimetal.com/HistoryofHotDipGalvanizedSteel-news53.html>
- [2] KUKLÍK, Vlastimil - Jan KUDLÁČEK. *Žárové zinkování*. Havlíčkův Brod: Asociace českých a slovenských zinkoven, 2014. ISBN 978-80-905298-2-3.
- [3] MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. Skripta. 3. Vydání. Ostrava : VŠB – TU Ostrava, 2006. 156 s. ISBN 80-248-1217-7
- [4] Zinc. *Wikipedia*. [online]. 30.4.2016 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc>
- [5] Zinek. *Prvky*. [online]. 15.2.2009 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/30.html>
- [6] Zink. *Pse-mendelejew*. [online]. 12.6.2015 [cit. 2016-04-03]. Dostupné z: <http://pse-mendelejew.de/zink/>
- [7] Koroze. *Wikipedia*. [online]. 17.2.2016 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Koroze>
- [8] Koroze. *Jhamernik*. [online]. 11.12.2008 [cit. 2016-01-08]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/Koroze.htm>
- [9] What is a Rust Remover. *WisegEEK*. [online]. 6.5.2010 [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: <http://www.wisegEEK.com/what-is-a-rust-remover.htm#rusty-metal-gears>
- [10] Rozdělení koroze. *Koroze*. [online]. 16.4.2012 [cit. 2016-02-07]. Dostupné z: <http://www.koroze.wbs.cz/Rozdeleni-korozi.html>
- [11] ČSN EN ISO 14713-2 *Zinkové povlaky - Směrnice a doporučení pro ochranu ocelových a litinových konstrukcí proti korozi – Část 2: Žárové zinkování ponorem*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.
- [12] *Sborník přednášek Proceedings: 19. konference žárového zinkování*. Ostrava: Asociace žárového zinkování, 2013. ISBN 978-80-905298-1-6.

- [13] KUKLÍK V.. AČSZ – *Drsnost povlaků žárového zinku nanášených podle ČSN EN ISO 1461. Konstrukce*. [online]. 11.1.2012 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/acsz-drsnost-povlaku-zaroveho-zinku-nanasenych-podle-csn-en-iso-1461/>
- [14] FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T. *Konstrukční oceli*. Brno : Akademické nakladatelství, s.r.o. 1996. 261 s. ISBN 80-85867-95-8 takhle je to v pořádku
- [15] Kolektiv autorů. *Příručka žárového zinkování*. Praha : Asociace českých a slovenských zinkoven, 2009. 56 s.
- [16] KUKLÍK, V. *Vzhled povlaků vytvořených žárovým zinkováním ponorem. Tribotechnika*. [online]. 1.1.2008 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/vzhled-povlaku-vytvorených-zarovym-zinkovanim-ponorem.html>
- [17] The Basics of Hot Dip Galvanized Steel. *Hartway*. [online]. 1.6.2012 [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.hartway.com.au/uploads/pdfs/The%20Basics%20of%20Hot%20Dip%20Galvanized%20Steel.pdf>
- [18] Arbeitsblätter. *Feuerverzinken*. [online]. 12.3.2015 [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: <http://www.feuerverzinken.com/wissen/arbeitshilfen/arbeitsblaetter/a-korrosionsschutz-feuerverzinken/a2-verfahrensablauf-beim-stueckverzinken/>
- [19] SCHULZ, Wolf-Dieter a Marc THIELE. *Feuerverzinken von Stückgut Werkstoffe - Technologien - Schichtbildung - Eigenschaften - Fehler: mit 25 Tabellen*. 2. Aufl. Bad Saulgau: Leuze, 2012. ISBN 3874802582.
- [20] Wiegel CZ žárové zinkování . *Edb*. [online]. 8.8.2014 [cit. 2016-05-02]. Dostupné z: <http://www.edb.cz/firma-211747-wiegel-cz-zarove-zinkovani-hradec-kralove>
- [21] Značky ocelí. *Salzgitter*. [online]. 21.9.2010 [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: <http://www.salzgitter.cz/index.php?page=33>
- [22] Jakosti ocelí. *Feromat*. [online]. 2.3.2012 [cit. 2016-02-20]. Dostupné z: http://www.feromat.cz/jakosti_oceli

[23] Přehled vlastností oceli S235JR. *Bolzano*. [online]. 9.1.2014 [cit. 2016-04-04].

Dostupné z:

http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN_10025/MOP_prehled_vlastnosti_S235JR.pdf

[24] Materiálové normy. *Ferona*. [online]. 23. 4. 2016 [cit. 2016-04-30]. Dostupné

z: http://www.ferona.cz/cze/katalog/mat_normy.php

[25] Přehled vlastností oceli S355J2. *Bolzano*. [online]. 3. 2. 2015 [cit. 2016-03-13].

Dostupné z:

http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN_10025/MOP-%20Prehled%20vlastnosti_S355J2.pdf

[26] Neželezné kovy. *Poltech*. [online]. 1. 9. 2014 [cit. 2016-03-30]. Dostupné

z: <http://www.poltech.cz/poltech/10-Normy-CSN-DIN-ISO/16-Vlastnosti-nezelezných-kovu>

[27] PRAUS, P. a VONTOROVÁ, J. *Analytická chemie II*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015, 158 s. ISBN 978-80-248-3734-5.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu práce, panu doc. Ing. Petru Mohylovi, Ph.D. a jeho kolegům z fakulty strojní za vedení a pomoc při vypracování, měření a poskytování podstatných rad i informací potřebných k tvorbě diplomové práce.

Příloha č.1

TRUMPF - Trumatic TCL 3050.

Technické možnosti laserového řezání v rovině (2D) kovových materiálů na laserovém řezacím stroji Trumatic L3050

Polotovary - plechy

Materiály - oceli konstrukční, uhlíkové a nízkolegované do tloušťky 25 mm

- oceli konstrukční, uhlíkové a nízkolegované do tloušťky 10 mm

- oceli korozivzdorné - martenzitické a austenitické do tloušťky 20 mm

- slitiny hliníku do tloušťky 12 mm

Formát plechu - max. 3 000 × 1 500 mm

Přesnost - poziční odchylka ± 0,1 mm

Šířka spáry řezu 0,3 – 1,0 mm

Max. hmotnost obrobku 900 kg



Příloha č. 2

Tloušťkoměr povlaků QUANIX 4200

Přístroj pro měření ocelí, magnetických podkladů. Univerzální přístroj s digitálním ukazatelem naměřených hodnot vyvinut zejména pro potřeby měření autoservisů a autobazarů. Kompaktní měřidlo umožňuje velmi přesné měření lakovaných a ochranných vrstev u ocelí a hliníkových materiálů. Aktuálně naměřená hodnota se s vysokou přesností zobrazuje na lcd displeji.

Technická data:

přesnost měření	+/- ($2\mu\text{m} + 3\%$ z měřené hodnoty)
rozsah měření	Fe 0 - 3000 μm NFe 0 – 2000 μm
nejmenší tloušťka	Fe: 0,2 mm
základního materiálu	NFe: 0,05 mm
nejmenší zakřivení	5 mm konvexní plocha 25 mm konkávní plocha
provozní teplota	0 - 60 stupňů
zobrazení	digitální
sonda	integrovaná
rozměry	100 mm x 60 mm x 27 mm
napájení	2 x 1,5 V
hmotnost	cca. 100 g



Příloha č. 2 Atest oceli S235

Železara Smederevo d.o.o.
Radinač, 11300 Smederevo
Serbia

INSPECTION CERTIFICATE 3.1 EN 10204:2004

- uverenje o ispitivanju -



13
0045 - CPR - 0761

PURCHASER: (kupac)	PIKARO S.R.O. KOSICE BELLOVA 3,	CERTIFICATE No : (uverenje broj) UGOVOR KUPCA CONTRACT No: (ugovor broj) T: HR+CE	49878 2015461 2105CZ
PRODUCT: (proizvod)	HOT ROLLED SHEETS	- EN 10051/2010	
DIMENSIONS: (dimenzije .mm)	15.000 X 1500 X 3000	PAGE No: 1 (strana br)	
QUALITY: (kvalitet)	S235JR+N / EN 10025-2/2004	DATE OF ISSUE (datum izdavanja)	30/10/2015
Net Weight (kg):	21590	Transport:	SO070Z1

MECHANICAL PROPERTIES - MEH.TEH.OSOBINE														
COIL No.	Heat No.	Re	Rm	ReL	IA	Impact test	Bend	Hardness	Melt					
(kotur br.)	(šarža)	Re	Rm	ReL	IA	Kv	test	(tvrdoca)	furn					
paket br.			Rm	Elo	(žilavost)									
				Ing.	Sr.Vr.	1	2	3	S					
		MEF	MPa											
				%	J	T°C	J	J	J	180°	HRB	HV10		Proiz
K36137	137242	279	424	,65	37								Y	
K36138	137242	279	424	,65	37								Y	
K36139	137242	279	424	,65	37								Y	
K36140	137242	279	424	,65	37								Y	
K36141	137242	279	424	,65	37								Y	

CHEMICAL COMPOSITION - HEMIJSKI SASTAV (%)														
HEAT No	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	N
br														Cev
	X 100				X 1000		X 100		X 1000		X 1000		X 1000	X 1000
137242	14	88	16	16	9	42	2	2	1	1	1	2	1	5 29
137242	14	88	16	16	9	42	2	2	1	1	1	2	1	5 29
137242	14	88	16	16	9	42	2	2	1	1	1	2	1	5 29
137242	14	88	16	16	9	42	2	2	1	1	1	2	1	5 29
137242	14	88	16	16	9	42	2	2	1	1	1	2	1	5 29

Measured values of alpha and beta/gamma surface contamination of the examined goods are for alpha emitters lower than 4 Bq/100cm², as well as for beta/gamma emitters lower than 40 Bq/100cm²
We hereby declare that above mentioned products were manufactured in accordance with specifications and contract requirements.

Železara Smederevo
Odeljenje za ateste
AO - 04
11300 Smederevo

QUALITY ASSURANCE
OBEZBEDENJE KVALITETA

Příloha č. 3 Atest oceli S355

Železara Smederevo d.o.o.
Radinac, 11300 Smederevo
Serbia

INSPECTION CERTIFICATE 3.1 EN 10204:2004

- uverenje o ispitivanju -



PURCHASER:	PIKARO S.R.O.	CERTIFICATE No :	8421
(kupac)	KOSICE	(uverenje broj)	
	PROTIFASISTICKÝCH BOJOVNIKOV 11	UGOVOR KUPCA	413500095/20
TRADING CO:	NYPRO HUTNI PRODEJ, A.S.	CONTRACT No:	NYPR1016CZ
(izvoznik , primalac)	MALE SVATONOVICE	(ugovor broj.)	
	MALE SVATONOVICE 291	T: HR+M+CE	
PRODUCT:	HOT ROLLED SHEETS	- EN 10051/2010	
(proizvod)			
DIMENSIONS:	15,000 X 1500 X 3000	PAGE No: 1	
(dimenzije ,mm)		(strana br)	
QUALITY:	S355J2C+M / EN 10025-2/2004	DATE OF ISSUE	01/03/2016
(kvalitet)		(datum izdavanja)	
Net Weight (kg):	8630	Transport:	SO016BK
DELIVERY CONDITIONS :	M		
(STANJE ISPORUKE)			

MECHANICAL PROPERTIES - MEH.TEH.OSOBINE															
COIL No,	Heat No														
PACK No,															
(kotur br.	Šarža	Re	Rm	Re/	A		Impact test	Bend	Hardness	Melt					
paket br)							Kv	test	(tvrdoća)	furn					
				Rm	Elo		(žilavost)								
					Ing.	Sr.Vr.	1	2	3	S				nacin	
		MPa	MPa											Proiz	
					%	J	T°C	J	J	J	180°	HRB	HV10		
K43421	138009	454	561	,80	25	180	-20	170	182	188	+			Y	
K43431	855402	466	571	,81	21	143	-20	136	142	150	+			Y	

CHEMICAL COMPOSITION - HEMIJSKI SASTAV (%)															
HEAT No															
Šarža	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	N	Cev
br															
	X 100					X 1000		X 100			X 1000			X 100	
138009	14	139	21	11	4	42	1	1	<1	2	12	4	44	5	38
855402	16	142	20	13	6	54	2	2	<1	3	12	5	45	6	40

Measured values of alpha and beta/gamma surface contamination of the examined goods are for alpha emitters lower than 4 Bg/100cm², as well as for beta/gamma emitters lower than 40 Bg/100cm²
We hereby declare that above mentioned products were manufactured in accordance with specifications and contract requirements.

Železara Smederevo
Odeljenje za ateste
AO - 02
11300 Smederevo

QUALITY ASSURANCE
OBEZBEDJENJE KVALITETA

Příloha č. 4 Atest oceli S690QL

QM-System: Certification as per ISO 9001										DILLINGER HÜTTE				
Erläuterungen siehe Rückseite/Explications voir au verso/See reverse for explanations (www.dillinger.de/certificate)										A01 Manufacturer's order/ A03 Certificate No.				
A02 INSPECTION CERTIFICATE 3.1 AS PER EN 10204:2004 INSPECTION CERTIFICATE 3.1 AS PER ISO 10474:2013 MATERIAL TEST REPORT (MTR)										A10 Advice of dispatch No./ Date of dispatch				
A05 Established inspecting body										543864-21.09.15				
A06 Purchaser										406929-002				
Final receiver										B01 Product				
SEC, HEILBRONN										HEAVY PLATES				
A071 No. 011890														
A072 No.														
LIEBHERR, BIBERACH														
B02 Steel design. S690QL														
B03 Any suppl. EN-10025-6:09 requirements														
C70-C99 Chemical composition % - Heat analysis														
C70														
B07.2 Heat	C	SI	MN	P	S	N	AL	CU	MO	NI	CR	V	NB	TI
423808	Y	0,142	0,281	1,27	0,013	0,0010	0,0023	0,064	0,036	0,112	0,031	0,067	0,001	0,023
424409	Y	0,165	0,280	1,29	0,016	0,0010	0,0049	0,061	0,029	0,267	0,118	0,320	0,001	0,025
C70														
B07.2 Heat	B	ZR												
423808	Y	0,0016	0,0002											
424409	Y	0,0018	0,0002											
C94 Heat analysis Carbon equivalent / Alloying restrictions														
C94 Carbon equivalent formula / Alloying restrictions														
FO-02 = C + (MN/6) + (CR+MO+V) / 5 + (NI+CU) / 15														
FO-51 = V + NB														
FO-C4 = C + (MN+MO) / 10 + (CR+CU) / 20 + NI / 40														
D01 Marking and identification, surface appearance, shape and dimensional properties														
ITEM NO.: 01-02														
EXAMINATION OF MARKING, SURFACE, SHAPE AND DIMENSIONS: THE RESULTS MEET THE REQUIREMENTS.														
SURFACE AS PER EN-10163-B3														
THICKNESS AS PER EN-10029:10-A														
LENGTH AND WIDTH AS PER EN-10029:10														
FLATNESS AS PER EN-10029:10-T4H														
A04														
2011/202/203 We hereby certify, that the above mentioned materials have been delivered in accordance with the terms of order.														
A01														
AG der Dillinger Hüttenwerke														
Postfach 1580, D-66748 Dillingen/Saar														
Inspection department														
Inspector's stamp														
Date 21.09.15														
JK 1														